

Universidad Autónoma de Madrid

Departamento de Química Física



**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL
DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS
BASADOS EN $\text{Cu}_x\text{O}/\text{CeO}_2$
PARA EL PROCESO CO-PROX.**

Memoria presentada por Manuel Monte Caballero
para optar al grado de Doctor en Química

Directores:

Profesor de Investigación Arturo Martínez Arias
Profesor de Investigación José Carlos Conesa Cegara



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2014

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a los Profesores de Investigación Arturo Martínez Arias y José Carlos Conesa Cegarra, primero por invitarme a formar parte del grupo de investigación y después por su apoyo, ayuda y enseñanza a lo largo de los últimos años.

En segundo lugar, mi más sincero agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación, que financió la beca que permitió desarrollar esta tesis; así como las ayudas libres de impuestos para la realización de estancias en el extranjero y el proyecto en el que se engloba este trabajo (CTQ2009-14527).

Quiero, también, expresar mi agradecimiento a numerosas personas sin las que este trabajo no hubiera podido salir adelante.

Al Profesor Arturo Martínez Arias por sintetizar los catalizadores; así como por su ayuda durante el registro de los espectros DRIFTS (bajo CO). Y tanto a él como al Profesor José Carlos Conesa Cegarra por el tiempo invertido para que pudiésemos registrar los espectros *in situ* XPS y XANES.

Al Doctor Daniel Gamarra Sánchez por realizar los espectros DRIFTS (en condiciones CO-PROX).

A los miembros de la Unidad de Apoyo del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC por determinar la superficie específica de las muestras (área BET).

A Lidia Esther Chinchilla Reyes y la Doctora Ana Belén Hungría Hernández (Universidad de Cádiz) por el estudio de microscopía.

Al Doctor Søren Birk Rasmussen por registrar los espectros EPR.

Al Catedrático Guillermo Munuera Contreras por registrar los espectros XPS *ex situ*.

También al Profesor José Carlos Conesa Cegarra, a la Doctora María Verónica Ganduglia-Pirovano Carbonari y al Doctor Javier Carrasco Rodríguez por el desarrollo de algunas de las herramientas que facilitaron la realización de los trabajos teóricos.

Así como a todas las que, de una forma u otra, han participado en el proyecto.

Quiero, también, darle las gracias a los diferentes servicios de cálculo a los que he tenido acceso: Trueno (CSIC), Finisterrae y SVG (CESGA), Altamira (IFCA). Y mi mayor reconocimiento a las personas que hacen posible que dichos superordenadores funcionen. A pesar del escaso presupuesto para refrigeración y los ataques externos.

I want to express my gratitude to both Professors Vladimir Matolin and Dominique Costa to allow me to join them and learn from them during my stays in, respectively, Prague (Czech Republic) and Paris (France).

And thanks to both partners and mentors of Prague: Kateřina Veltruská, Marie Aulická, Tomáš Duchoň.

También deseo darle las gracias a Fernando y a Dominique por evaluar mi tesis antes de su presentación en la Universidad, así como a Verónica y a Ana por sus recomendaciones, comentarios y discusiones desinteresadas.

Y, por supuesto, a mis compañeros del ICP con los que he compartido cafés, tertulias y bollos: Ana, Antonio, Mario, Raquel, Raquel (la otra),

Horti, Jaime, Sergio, Fer, Eduardo, Cindy. A los que pasaron por allí (Chen Hao, Carla, Fabrizio, Hakim; thanks!) y al resto que, en alguna fiesta u otra, hemos coincidido.

En especial a Ana ya que, sin su ejemplo, no me hubiera esforzado tanto como lo he hecho.

Sin olvidar a aquéllos con los que compartí el principio del camino, primero en la base naval, luego más al norte; pero siempre con mal tiempo (y buena cara): Elisa, José Javier, Ana, David, Rodrigo, Roi, Sonia, Jefferson, Elkin, Javier, Etienne. Y algún otro, del que seguro me he olvidado.

Y a toda mi familia.

ACRÓNIMOS

FC: *fuel cell*, pila de combustible.

PEM: *proton exchange membrane*, membrana de intercambio protónico.

PEMFC: *proton exchange membrane fuel cell*, pila de combustible de membrana de intercambio protónico.

AFC: *alkaline fuel cell*, pila de combustible alcalina.

PAFC: *phosphoric acid fuel cell*, pila de combustible de ácido fosfórico.

MCFC: *molten carbonate fuel cell*, pila de combustible de carbonato fundido.

SOFC: *solid oxide fuel cell*, pila de combustible de óxido sólido.

WGS (reacción): *water gas shift*, desplazamiento del gas de agua.

HT-WGS (reacción): *high temperature water gas shift*, desplazamiento del gas de agua a alta temperatura.

LT-WGS (reacción): *low temperature water gas shift*, desplazamiento del gas de agua a baja temperatura.

CO-PROX: *CO preferential oxidation*, oxidación preferencial de monóxido de carbono.

BET (ecuaciones de, área según las ecuaciones de): Brunauer, Emmet, Teller.

TEM: *transmission electron microscopy*, microscopía electrónica de transmisión.

SEM: *scanning electron microscopy*, microscopía electrónica de barrido.

STEM: *scanning transmission microscopy*, microscopía electrónica de transmisión con barrido.

HRTEM: *high resolution transmission electron microscopy*, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

XEDS: *X-ray energy-dispersive spectroscopy*, espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

EELS: *electron energy loss spectroscopy*, espectroscopía de pérdida de energía de electrones.

PEEM: *photoemission electron microscopy*, microscopía electrónica de fotoemisión.

BF: *bright field*, campo claro.

ADF: *annular dark field*, campo oscuro anular.

HAADF: *high angle annular dark field*, campo oscuro anular de alto ángulo.

EPR: *electron paramagnetic resonance*, resonancia paramagnética electrónica.

XRD: *X-ray diffraction*, difracción de rayos X.

W-H (representación de): Williamson-Hall.

XPS: *X-ray photoelectron spectroscopy*, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

XAS: *X-ray absorption spectroscopy*, espectroscopía de absorción de rayos X.

XANES (región): *X-ray absorption near edge structure*, estructura de absorción de rayos X cerca del borde.

EXAFS (región): *extended X-ray absorption fine structure*, estructura fina de absorción de rayos X extendida.

DRIFTS: *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier.

FTIR: *Fourier transform infrared spectroscopy*, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

MS: *mass spectrometry*, espectrometría de masas.

TA: temperatura ambiente.

DFT: *density functional theory*, teoría del funcional de la densidad.

LDA: *local density approximation*, aproximación de la densidad local.

LSDA: *local spin density approximation*, aproximación de la densidad de espín local.

GGA: *generalised gradient approximation*, aproximación del gradiente generalizado.

PAW: *projector augmented wave*, onda aumentada por proyectores.

LAPW: *linearized augmented planewave*, onda plana linealizada aumentada.

NOTACIÓN

R : Coordenadas nucleares.

r : Coordenadas electrónicas (espaciales y de espín).

Ψ_e : Función de onda electrónica.

ψ : Función de onda monoeléctronica.

χ : Función de onda orbital o espinorbital (monoeléctronica).

ϕ : Función de base (gaussiana, slater u onda plana).

\hat{H} : Operador Hamiltoniano.

\hat{h} : Operador Hamiltoniano monoeléctronico.

E : Energía total.

ρ : Densidad como función de coordenadas espaciales.

$E[\rho]$: Energía como función de la densidad.

T_e : Energía cinética de los electrones.

$\hat{V}_{\text{culombiano}}$: Operador de energía potencial culombiana al que están sometidos los electrones.

V_{Ne} : Potencial culombiano electrón-núcleo (atractivo).

V_{ee} : Potencial culombiano entre electrones (repulsivo).

\hat{W}_{XC} : Operador de energía potencial de correlación e intercambio electrónica.

E_{XC} : Energía de correlación e intercambio electrónica.

ρ_{XC} : Hueco de correlación-intercambio.

W_{GGA} : Energía de correlación intercambio según la GGA.

W_{GGA+U} : Energía de correlación intercambio según la GGA y el método de Hubbard.

E_X : Energía de intercambio electrónica.

E_X^{GGA} : Energía de intercambio electrónica según GGA.

E_X^{HF} : Energía de intercambio electrónica Hartree-Fock.

E_{error} : Energía de autointeracción en LDA, LSDA, GGA.

E_{HF} : Expresión de la energía Hartree-Fock para las interacciones electrónicas.

E_{dc} : Término de interacción electrónica en la energía W_{GGA} .

U : Parámetro de interacción culombiana efectiva (parámetro de Hubbard).

J : Parámetro de interacción de intercambio efectiva.

F : Fuerzas sobre los átomos.

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$h = 6,62606957(29) \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$: Constante de Planck.

\mathbf{G} : Vectores de la red recíproca.

\mathbf{k} : Vector momento de la red recíproca restringido al interior de la primera zona de Brillouin.

$E_k^{ondaplana}$: Energía cinética de las ondas planas.

$E_k^{\text{límite}}$: Energía cinética máxima de las ondas planas consideradas.

k : Cualquier punto de la celda recíproca.

Γ : Punto k centrado en la celda unitaria recíproca.

E_{libre}^G : Energía libre según el método de difuminado gaussiano.

E_{libre}^{MP} : Energía libre según el método de Methfessel-Paxton.

E_{libre}^{TB} : Energía libre según el método de tetraedros con correcciones de Blöchl.

$S[f]$: Función que sustituye la función escalonada de Dirac.

$f(\epsilon_{\mathbf{k}})$: Función de ocupación parcial.

ϵ_F : Energía de Fermi.

ϵ_i : Energía obtenida para la ocupación parcial i .

ω : Factor de peso para cada banda y punto k de la ocupación parcial en el método de tetraedros con correcciones de Blöchl.

V_{BZ} : Volumen de la zona de Brillouin.

H : Conjunto completo de funciones de Hermite.

F : Fuerzas sobre los átomos (vectores).

$R(t)$: Coordenadas atómicas en función del tiempo.

R^0 : Posición atómica inicial.

V : Velocidad atómica (vector).

M : Masa atómica.

t : Tiempo.

E_{IS-CLS} : Desplazamiento de los niveles internos (variación de energía) en la aproximación de estado inicial.

E_{TS-CLS} : Desplazamiento de los niveles internos (variación de energía) en la aproximación del estado de transición.

E_{CS-CLS} : Desplazamiento de los niveles internos (variación de energía) en la aproximación del apantallamiento completo.

ϵ_{CL} : Energía del nivel (orbital) correspondiente.

μ : Potencial químico.

E_{sup} : Energía superficial.

S : Superficie.

$E_{interacción}$: Energía de interacción entre una partícula y una superficie.

E_{ads} : Energía de adsorción de una molécula sobre una superficie (u otro modelo).

$\sigma(\nu)$: Sección eficaz (referida a la absorción de radiación X) en función de la frecuencia.

Índice

Parte I: EXORDIO

Resumen	1
Abstract	3
1. Introducción	5
1.1. Energía y necesidades energéticas	7
1.2. Pilas de combustible	9
1.2.1. Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico	9
1.2.2. Pilas de combustible de electrolito alcalino	10
1.2.3. Pilas de combustible de ácido fosfórico	10
1.2.4. Pilas de combustible de carbonatos fundidos	11
1.2.5. Pilas de combustible de óxido sólido	11
1.3. Hidrógeno: vector energético	11
1.3.1. Producción	11
1.3.2. Purificación	14
1.3.3. Almacenamiento y distribución	19
Referencias	30

Parte II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2. Métodos y Técnicas Experimentales	35
2.1. Preparación de catalizadores	37
2.1.1. Métodos	37
2.1.2. Procedimiento experimental	40
2.2. Ensayos catalíticos	42
2.3. Caracterización y Análisis	43
2.3.1. Determinación del área superficial y del tamaño, forma y volumen de poro	44
2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión	45
2.3.3. Espectroscopía Raman	46
2.3.4. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica	47
2.3.5. Reducción a temperatura programada	48
2.3.6. Difracción de rayos X	49
2.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	50
2.3.8. Espectroscopía de absorción de rayos X	55
2.3.9. Espectroscopía infrarroja	58
2.3.10. Espectrometría de masas	59

Referencias	66
3. Métodos y Técnicas de Modelización	67
3.1. Introducción a la química computacional	69
3.1.1. El concepto de superficie de energía potencial	70
3.2. Teoría del funcional de la densidad	70
3.2.1. Aproximaciones al potencial de correlación-intercambio	72
3.2.2. Ventajas y desventajas de la teoría del funcional de la densidad	75
3.3. Sistemas periódicos	75
3.3.1. Funciones de base: Ondas planas	76
3.3.2. Pseudopotenciales	77
3.3.3. El método PAW	78
3.3.4. Puntos k	79
3.4. Cálculo de propiedades	80
3.4.1. Procedimiento de cálculo: optimización de la geometría	80
3.4.2. Densidad de estados	83
3.4.3. Niveles electrónicos	83
3.4.4. Energía superficial	85
3.4.5. Energía de interacción entre el óxido de cobre y el óxido de cerio	86
3.4.6. Energía de adsorción	86
3.4.7. Frecuencias de vibración	87
3.4.8. Análisis de Bader	87
3.4.9. Simulación de espectros XANES	87
3.5. Herramientas de cálculo	88
3.5.1. Software	88
3.5.2. Hardware	88
Referencias	94

Parte III: ESTUDIO DE CATALIZADORES

4. Resultados Experimentales	99
4.1. Caracterización inicial	101
4.1.1. HREM, STEM-HAADF, XEDS, EELS	101
4.1.2. XRD	102
4.1.3. Raman	103
4.1.4. XPS	105
4.1.5. EPR	107
4.1.6. TPR	108
4.2. Ensayos catalíticos	111
4.3. Caracterización <i>ex situ</i> tras tratamientos bajo atmósfera controlada	111
4.3.1. XPS	113
4.4. Caracterización <i>in situ</i>	116
4.4.1. XPS con radiación sincrotrón bajo flujo de CO	117
4.4.2. XANES con radiación sincrotrón bajo flujo de CO	122
4.4.3. DRIFTS	123
Referencias	140

5. Modelización de Catalizadores	141
5.1. Optimización de la celda unidad	143
5.2. Construcción de superficies	145
5.2.1. Construcción de la superficie polar (001)	146
5.2.2. Análisis de Bader de las superficies: volúmenes y densidad electrónica	147
5.3. Modelos de catalizadores	148
5.3.1. La partícula de óxido de cobre	148
5.3.2. El soporte de óxido de cerio y las dimensiones de la celda	150
5.3.3. Modelos con óxido de cobre (II)	151
5.3.4. Modelos con óxido de cobre (I)	152
5.4. Modelización de sistemas reducidos	153
5.4.1. Vacantes de oxígeno en óxido de cobre (II)	153
5.4.2. Vacantes de oxígeno desde $\text{Ce}_{20}\text{Cu}_{12}\text{O}_{46}$ hasta $\text{Ce}_{20}\text{Cu}_{12}\text{O}_{40}$	154
5.5. Adsorción de moléculas	154
5.6. Desplazamiento de niveles internos	155
5.7. Simulación de espectros XANES	160
Referencias	163
6. Análisis y Discusión	165
6.1. Soportes	167
6.2. Catalizadores	168
6.2.1. Estructura	168
6.2.2. Propiedades redox	172
6.2.3. Estado químico del cobre	173
6.2.4. Propiedades catalíticas: actividad y selectividad	176
6.2.5. Sitios activos	178
Referencias	180
7. Conclusiones (conclusions)	181

APÉNDICES

A. Medidas de XPS y XANES en BESSY II: equipo y procedimiento	189
A.1. Preparación de las muestras	189
A.2. Equipo de medida	189
B. Espectros XPS	192
B.1. Espectros XPS <i>in situ</i> bajo flujo de CO	192
B.1.1. Región de C(1s)	193
B.1.2. Región de O(1s)	194
B.1.3. Región de Cu($\text{L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$)	195
B.1.4. Región Ce(3d)	196
B.1.5. Región Cu(2p)	197
B.2. Asignación de la señal de energía cinética 922-924 eV	198
C. Espectros DRIFTS bajo CO	199

D. Modelización: estructuras y energías	202
D.1. Transformaciones entre celdas	202
D.2. Detalles de los modelos de superficies de CeO_2	203
D.3. Validez del modelo teórico	206
D.4. Posibles uniones entre óxidos	209
D.5. Modelos alternativos de Cu_2O	211
D.6. Vacantes de oxígeno en CuO/CeO_2	213
D.7. Vacantes de oxígeno en $\text{Cu}_2\text{O/CeO}_2$	215
D.8. Adsorción de moléculas	218
D.9. Desplazamientos de niveles internos	222
D.10.Densidad de estados del cobre	225

Índice de Figuras

1.1. Consumo mundial de energía	8
1.2. Reservas mundiales de petróleo y uranio	8
1.3. Esquema de pila de combustible tipo PEMFC	10
2.1. Isotermas de adsorción	44
2.2. Formación de las imágenes en STEM	46
2.3. Transiciones y espectro Raman	47
2.4. Efecto Zeeman y transiciones EPR	48
2.5. Esquema de difracción de un haz de rayos X	49
2.6. Diagrama de XRD y representación de Williamson-Hall	50
2.7. Esquema de la penetración de fotones en el material y del escape de los electrones. . .	51
2.8. Espectro de XPS de Ce	52
2.9. Esquema del proceso <i>Auger</i>	53
2.10. Diagramas de Wagner	56
2.11. Espectro típico de absorción de rayos X	58
2.12. Espectro infrarrojo	60
4.1. Imágenes HREM de los soportes	102
4.2. Imágenes HREM, HAADF-STEM, EELS y XEDS	103
4.3. Espectros de difracción de rayos X	104
4.4. Espectros RAMAN	105
4.5. Espectros XPS	106
4.6. Espectros XPS de cobre	107
4.7. Espectros EPR	109
4.8. Perfiles TPR	110
4.9. Actividad catalítica	112
4.10. Gráficas de Arrhenius y actividad a tiempos iguales de contacto	112
4.11. Conversión y selectividad	112
4.12. Espectros XPS <i>ex situ</i> de los soportes	114
4.13. Espectros XPS <i>ex situ</i> de los catalizadores	115
4.14. Diagramas de Wagner <i>ex situ</i>	116
4.15. Espectros XPS C(1s) bajo CO a 180 °C	118
4.16. Espectros XPS O(1s) bajo CO a 180 °C	119
4.17. Espectros XPS Ce(3d) bajo CO a 180 °C	119
4.18. Espectros XPS Cu(2p) bajo CO a 180 °C	120
4.19. Espectro de cobre auger Cu-NS y Cu-NC	121
4.20. Diagramas de Wagner <i>in situ</i>	122

4.21. Espectros XANES del borde L_3 del cobre	124
4.22. Espectros XANES de los bordes M_4 y M_5 del cerio	124
4.23. Espectros DRIFTS bajo mezcla CO-PROX	126
4.24. Espectros DRIFTS bajo CO	127
4.25. Espectros DRIFTS de la región de carbonilos	129
4.26. Espectros DRIFTS bajo mezcla CO-PROX	134
5.1. Modelos de cristal de óxido de cerio (IV)	144
5.2. Modelo de los cristal de óxido de cobre (II) y (I)	145
5.3. Modelos óptimos de CeO_2 exponiendo las caras (111) y (001)	146
5.4. Modelos de superficie polar y no polar	147
5.5. Posibles modelos de representación del sistema	148
5.6. Modelo de la partícula de CuO	150
5.7. Modelos CuO/ CeO_2	151
5.8. Modelo de la partícula de Cu_2O	152
5.9. Modelos Cu_2O/CeO_2	153
5.10. Vacantes de oxígeno más favorables	154
5.11. Adsorción de CO	155
5.12. Modelos para el cálculo de CLS	156
5.13. Modelo para el cálculo de CLS: referencia de Cu	157
5.14. Modelos de átomos de cobre aislados	158
5.15. Espectros XANES simulados	161
6.1. Distancias cobre-cobre frente a señal auger $L_3M_{45}M_{45}$ de cobre	171
6.2. Estructura inicial propuesta para los catalizadores	172
6.3. Representación de los estados de oxidación del cobre bajo CO	175
6.4. Etapas en la actividad de los catalizadores	177
A.1. Preparación de muestras en BESSY II	190
A.2. Equipo NAP-HE-SPECS en BESSY II	191
B.1. Espectros XPS de la exploración inicial	192
B.2. Espectros XPS de la región C(1s)	193
B.3. Espectros XPS de la región O(1s)	194
B.4. Espectros XPS de la región CuLMM	195
B.5. Espectros XPS de la región Ce(3d)	196
B.6. Espectros XPS de la región Cu(2p)	197
B.7. Asignación de la señal de energía cinética 922-924 eV	198
C.1. DRIFTS Cu-NS	199
C.2. DRIFTS Cu-NC	200
C.3. DRIFTS Cu-NC	201
D.1. Numeración de átomos de oxígeno y cerio para los modelos de las superficies	203
D.2. Imagen STM de (001) UO_2 y modelo de (001) CeO_2 empleada en dinámica molecular	206
D.3. Posibilidades de eliminación de átomos en la cara (001) de CeO_2	207
D.4. Modelo de la cara (001) de CeO_2 reducida	208
D.5. Diferencias entre la geometría del hilo cortado de CuO y sobre las superficies de CeO_2	210
D.6. Nomenclatura de las posiciones de oxígeno para formar Cu_2O a partir de CuO	211

D.7. Nomenclatura para la posición de vacantes en los modelos de CuO/CeO ₂	213
D.8. Nomenclatura para la posición de vacantes en los modelos de Cu ₂ O/CeO ₂	215
D.9. Nomenclatura posiciones CLS	222
D.10.DOS de Cu metálico	225
D.11.DOS de Cu(I)	226
D.12.DOS de Cu(II) espín alfa	226
D.13.DOS de Cu(II) espín beta	227
D.14.DOS de Cu en Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₀	228

Índice de Tablas

1.1. Características de algunos tipos de celdas electroquímicas	9
1.2. Resumen de los sistemas activos en CO-PROX	16
2.1. Condiciones de los experimentos XPS	54
4.1. Características de los soportes y catalizadores	101
4.2. Densidad de cobre sobre la superficie de soporte	101
4.3. Deconvolución de los perfiles TPR	110
4.4. Asignación de señales DRIFTS	131
5.1. Análisis de Bader de las superficies	148
5.2. Distancias interatómicas en las direcciones de solapamiento entre CuO y CeO ₂	149
B.1. Deconvolución de la región C(1s)	193
B.2. Deconvolución de la región O(1s)	194
B.3. Deconvolución de la región Cu(auger)	195
B.4. Deconvolución de la región Ce(3d)	196
B.5. Deconvolución de la región Cu(2p)	197
D.1. Distancias y ángulos interatómicos en las superficies de CeO ₂ respecto al cristal	204
D.2. Energías superficiales en función del vacío entre láminas	204
D.4. Energías superficiales de CeO ₂ según diferentes métodos	205
D.3. Energías superficiales en función del grosor de lámina en CeO ₂	205
D.5. Energías superficiales en función de la disposición de los átomos de oxígeno terminales	207
D.6. Modelos evaluados como representación de los catalizadores	209
D.7. Modelos alternativos de Cu ₂ O/CeO ₂	212
D.8. Átomos reducidos en CuO/CeO ₂ con una vacante de oxígeno	213
D.9. Vacantes de oxígeno sobre CuO/CeO ₂	214
D.10. Vacantes de oxígeno consecutivas en Cu ₂ O/CeO ₂	216
D.11. Vacantes de oxígeno sobre Ce ₂₀ Cu ₁₂ O _x	217
D.12. Adsorción de CO sobre CuO/CeO ₂	218
D.13. Adsorción de CO junto a vacantes de oxígeno	219
D.14. Adsorción de CO sobre Cu ₂ O/CeO ₂	220
D.15. Adsorción de CO ₂ junto a vacantes de oxígeno	221
D.16. Desplazamientos del nivel 3d de cerio	222
D.17. Desplazamientos del nivel 2p de cobre	223
D.18. Desplazamientos del nivel 1s de oxígeno	224
D.19. Desplazamientos del nivel 1s de oxígeno y de carbono	225

EXORDIO

Resumen

El presente trabajo está relacionado con la producción y purificación de hidrógeno para su uso en pilas de combustible. Actualmente el hidrógeno se produce, en mayor medida, a través del reformado de biomasa o hidrocarburos (especialmente a través del reformado de gas de metano); proceso que conduce a altas concentraciones de monóxido de carbono. Dado que este monóxido de carbono tiende a enlazarse muy fuertemente a los electrodos de paladio de las pilas de combustible, es preciso eliminarlo de la corriente de hidrógeno antes de que pueda ser empleada para recuperar energía. Las otras dos opciones existentes son, por supuesto, la producción de hidrógeno libre de monóxido de carbono (principalmente por electrolisis) o el empleo de electrodos resistentes al monóxido de carbono.

La purificación se lleva a cabo en dos pasos, uno potencia la reacción de desplazamiento del gas de agua y otro potencia la oxidación preferencial de monóxido de carbono. Dado que tras el primer paso la cantidad de monóxido es mínima (inferior al 1 %) el segundo paso debe ser muy selectivo. Entre las posibles opciones se ha escogido trabajar con óxidos de cobre y cerio como catalizadores de esta segunda reacción porque muestran una buena combinación de actividad (de conversión de CO), selectividad (a CO₂), resistencia (a H₂O y CO₂) y coste (resultan más económicos que los basados en metales nobles).

Los catalizadores empleados se caracterizan por tener una cantidad mínima de cobre formando óxido de cobre sobre tres tipos de nanopartículas de óxido de cerio. Las cuales poseen estructuras nanométricas diferentes; distinguiéndose en tamaño de partícula, área específica, caras expuestas, etc.

El trabajo mostrado consiste en el estudio de estos sistemas mediante la caracterización estructural a través de diversas técnicas y mediante cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad. Entre las primeras destacan las técnicas que, con el equipo adecuado, permiten estudiar los catalizadores bajo condiciones de reacción o bajo atmósferas de gases determinadas: las técnicas XPS y XANES permiten conocer el estado de oxidación de los elementos presentes y la técnica DRIFTS permite identificar especies adsorbidas sobre los catalizadores (carbonatos, hidroxilos, carbonilos, etc.). El estudio teórico supone un complemento al anterior al permitir por un lado, la corroboración de los resultados experimentales y, por otro, la evaluación de propiedades a las que no se tiene acceso de manera experimental.

Los resultados indican que los centros activos de estos sistemas en la oxidación preferencial de monóxido de carbono son los átomos de cobre (I) en la interfase entre óxidos y que estos centros activos pueden ser detectados experimentalmente. Además, la cantidad de centros activos viene determinada por la interacción entre óxidos (que variará según el tipo de caras expuestas por el soporte): a mayor interacción mayor dispersión de las partículas de óxido de cobre sobre el soporte de óxido de cerio y mayor estabilización del estado de oxidación +1 en los átomos de cobre. La selectividad a CO₂ disminuye cuando se oxida el hidrógeno, proceso que está favorecido en los catalizadores con menor interacción entre óxidos pues, se fomenta en estos la reducción masiva de las partículas de cobre.

RESUMEN

Parte de estos resultados ya ha sido publicados:

- *Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO₂ support.*
D. Gamarra, A. López Cámara, M. Monte, S. B. Rasmussen, L. E. Chinchilla, A. B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. C. Corberán, J. C. Conesa and Martínez-Arias, A.
Applied Catalysis B: Environmental 130-131 (2013), páginas 224-238.
DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.11.008.
- *Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO₂ support*
M. Monte, D. Gamarra, A. López Cámara, S. B. Rasmussen, N. Gyorffy, Z. Schay, A. Martínez-Arias and J. C. Conesa
Catalysis Today 229 (2014), páginas 104-113.
DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.078.

Mientras que otra parte está en proceso de serlo:

- *Electronic properties of dispersed copper oxide entities interacting with ceria: near-ambient XPS analysis of the reduction under CO*
M. Monte, D. Costa, G. Munuera, J. C. Conesa and A. Martínez-Arias
Enviado a Angewandte Chemie International Edition.
- *In-situ DRIFTS and XANES characterization study of CuO/CeO₂ catalysts*
M. Monte, J. C. Conesa and A. Martínez-Arias

Abstract

Present work is related to hydrogen production and purification for its use in fuel cells. Nowadays hydrogen is mainly produced by biomass or hidrocarbon reforming (principally through methane steam reforming); process which involves high concentration of carbon monoxide in the output flow. As this carbon monoxide tends to bond strongly with paladium electrodes of the fuel cells, removing it from hydrogen flow is mandatory before the energy could be recovered. There are, of course, two other options: carbon monoxide free hydrogen production (mainly through electrolysis) and the use of electrodes resistant to carbon monoxide.

Purification take place in two steps, the first one strengthens the water gas shift reaction and the second strengthens the carbon monoxide preferential oxidation. As after the first step the quantity of carbon monoxide is minimun (below 1 %) the second process must be very selective. Between possible alternatives for this last reaction catalysts based on copper and cerium oxides have been choosen, as they show a fair combination of activity (of CO conversion), selectivity (to CO₂), resistance (to H₂O and CO₂) and cost (being more economical than those based on noble metals).

Employed catalysts are characterised for having low quantities of copper forming copper oxide over three kinds of ceria nanoparticles. Which possess different nanometric structure; standing out by their particle size, specific area, exposed faces, etc.

Shown work consist in the study of those systems through structural characterization employing several techniques and by means of theoretical calculations based on density functional theory. Some stand out among the formers, those which (with appopiatte equipment) allow the study of the catalysts under reaction conditions or under specific gas atmosfere: XPS and XANES techniques allow to determine oxidation state of present elements and DRIFTS technique allows the identification of species adsorbed onto the catalysts (carbonates, hydroxyls, carbonyls, etc.). The theoretical study suppose a complement to the prior one as allows on the one hand, experimental results corroboration and, on the other one, the evaluation of experimentally unrecheable properties.

Results show that active center in these kind of systems for carbon monoxide preferential oxidation are copper (I) atoms in the interface between oxides and that these could be experimentally detected. Moreover, the quantity of active center is determined by oxides interaction (which vary according to support exposed faces): the higher the interaction the higher copper oxide particles dispersion over the ceria support and the higher the stabilization of +1 oxidation state of copper atoms. Selectivity to CO₂ decreases as increase hydrogen oxidation, process which is favoured in catalyst with lower oxides interaction, as in these massive reduction of copper particles is promoted.

ABSTRACT

Present work have partially publish:

- *Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO₂ support.*
D. Gamarra, A. López Cámara, M. Monte, S. B. Rasmussen, L. E. Chinchilla, A. B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. C. Corberán, J. C. Conesa and Martínez-Arias, A.
Applied Catalysis B: Environmental 130-131 (2013), páginas 224-238.
DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.11.008.
- *Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO₂ support*
M. Monte, D. Gamarra, A. López Cámara, S. B. Rasmussen, N. Gyorffy, Z. Schay, A. Martínez-Arias and J. C. Conesa
Catalysis Today 229 (2014), páginas 104-113.
DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.078.

While the rest is in process of being published:

- *Electronic properties of dispersed copper oxide entities interacting with ceria: near-ambient XPS analysis of the reduction under CO*
M. Monte, D. Costa, G. Munuera, J. C. Conesa and A. Martínez-Arias
Sent to Angewandte Chemie International Edition.
- *In-situ DRIFTS and XANES characterization study of CuO/CeO₂ catalysts*
M. Monte, J. C. Conesa and A. Martínez-Arias

1.1. Energía y necesidades energéticas [1–4]

El progreso actual de la civilización humana lleva consigo una necesidad imperiosa, constante y exponencial de energía. La tecnología es cada día más numerosa (arrastrándose hasta los puntos más remotos del planeta y hacia el espacio cercano) y abarca más facetas (desde la diversión hasta el mantenimiento de la vida). Su desarrollo y generalización, junto con el aumento de la población mundial, implica una exigencia energética nunca antes soportada por la raza humana que, podrá alcanzar entre $8,7 \cdot 10^{17}$ J anuales en 2040 (cuando el consumo en 2010 fue de 5,5 [1]).

La problemática que conlleva un aumento 60 % del consumo es el origen de la energía. Actualmente, más de las tres cuartas partes de la energía producida provienen de combustibles fósiles (de mayor a menor importancia: petróleo, carbón, gas natural). En la figura 1.1 se muestra la energía mundial consumida (agrupada según el origen) en los últimos años, así como las proyecciones para las próximas décadas.

Estos combustibles presentan una serie desventajas que hacen absolutamente inviable su uso a gran escala durante un extenso periodo de tiempo (el declive actual es inevitable^I). En primer lugar son materiales finitos, que no son renovados por el planeta al mismo ritmo que pueden gastarse. En segundo lugar presentan una distribución dispar, lo que crea una alta dependencia de unas regiones respecto a otras (se estima que cinco países poseen alrededor del 52 % de las reservas mundiales: Arabia Saudita, Venezuela, Canadá, Irán, Irak [7]; figura 1.2). Y, como consecuencia directa, favorece el desarrollo de guerras por el control de estos limitados recursos. Además, son combustibles altamente contaminantes, pudiendo emitir diferentes óxidos de carbono, nitrógeno y azufre, así como compuestos aromáticos policíclicos, que son tóxicos para la salud y responsables del calentamiento global y de la lluvia ácida. Finalmente, tal y como se emplean mayoritariamente^{II} proporcionan poca energía (con una eficiencia del 20 % al 40 % en motores de combustión de vehículos).

A pesar de ser las fuentes de energía más empleadas en la actualidad (y previsiblemente también en el futuro cercano) existen alternativas que solucionan parte de o todos los problemas de los combustibles fósiles.

Por un lado es perfectamente posible emplear biomasa para generar combustibles renovables (biogasolina, biodiésel, carbón vegetal); hecho especialmente importante cuando se aprovechan los residuos de otras industrias: huesos de aceitunas, purines de granjas porcinas, etc. De esta forma se soluciona la limitación de combustibles fósiles, así como su distribución (pues cada región del planeta podría especializarse en reutilizar la biomasa que tuviera a su alcance). Como ventaja adicional de la biomasa está la posibilidad de limitar las impurezas del combustible en cuanto a azufre y compuestos aromáticos policíclicos se refiere; y la menor contaminación de la atmósfera debido al CO_2 cuando se emplea biomasa de origen vegetal (ya que dichos vegetales crecen fijando el CO_2 atmosférico y al ser quemada la biomasa emiten menos cantidad de CO_2 de la que han consumido en su vida, principalmente porque no toda la masa vegetal es consumida de esta forma).

Por otro lado, fuentes alternativas de energía como las renovables (solar, eólica, maremotriz, geodésica, hidroeléctrica) eliminan todos los problemas de los combustibles fósiles (son accesibles en todo el planeta y, una vez montado el sistema, limpias y baratas) pero, a costa de introducir otros: inconsistencia e inmediatez. Las renovables son fuentes de energía altamente dependientes del clima por lo que su empleo debe ir acompañado, bien de una eficiente red de transporte (que permita su

^IAunque se prevee un aumento de la producción mundial de combustibles líquidos de hasta el 40 % en los próximos treinta años [5], queda lejos del incremento en un 200 % que hubo entre 1960 y 1980. [6]

^{II}Estos combustibles se queman transformando la energía química que contienen en energía térmica. A continuación, los gases calientes son empleados para mover una turbina y, finalmente, el movimiento de la turbina se utiliza para provocar una corriente eléctrica mediante inducción magnética. Las pérdidas en el proceso $E_{\text{química}} \rightarrow E_{\text{térmica}} \rightarrow E_{\text{mecánica}} \rightarrow E_{\text{eléctrica}}$ son muy importantes.

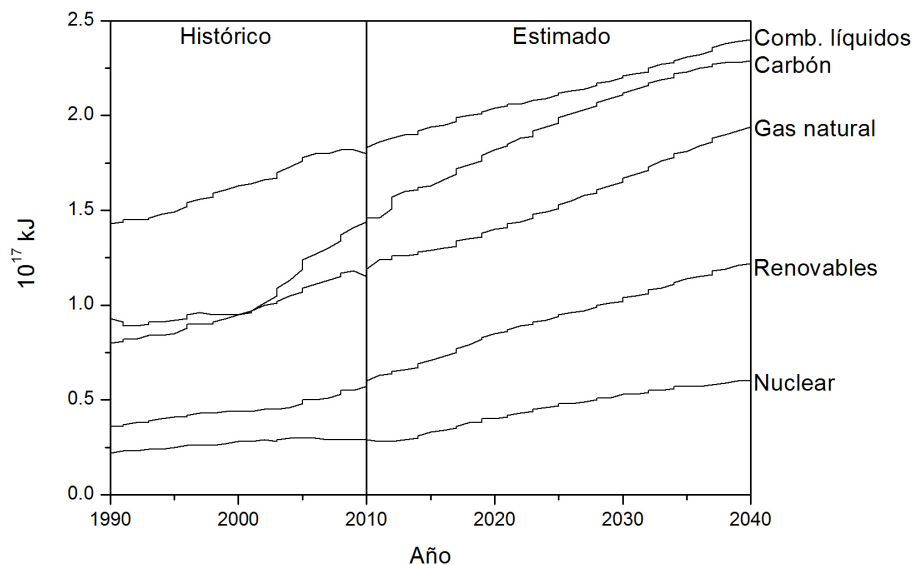


Figura 1.1: Consumo mundial de energía: histórico hasta el 2010 y estimado en adelante. *Comb. líquidos* incluye tanto los combustibles fósiles líquidos (gasolina, diésel) como los biocombustibles líquidos. Gráfico adaptado del informe *International Energy Outlook 2013* [1].

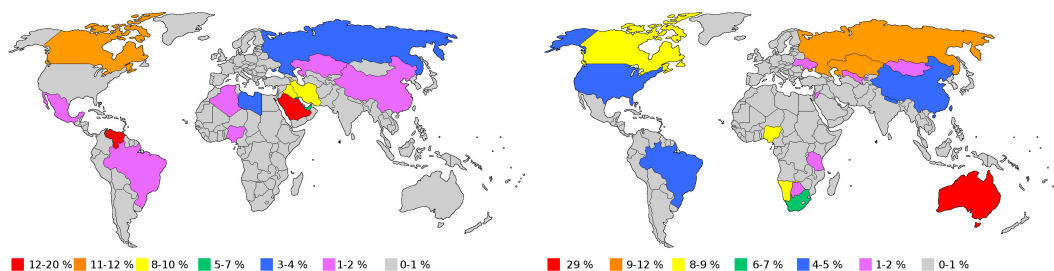


Figura 1.2: Distribución mundial (en porcentaje por países) de las reservas estimadas de petróleo (izquierda) y uranio (derecha).

uso inmediato allá dónde se necesite), bien de una alta capacidad de almacenamiento. En cuanto a la energía nuclear aunque ampliamente usada, debe ir encaminada a dejarse de lado (cuando exista un suministro alternativo más adecuado) dadas las desventajas que presenta: peligrosidad tanto de instalaciones como de residuos durante siglos; combustible escaso, caro y localizado en ciertas regiones del planeta (se estima que cuatro países poseen más del 60% de las reservas mundiales: Australia, Kazajistán, Rusia, Canadá [8]; figura 1.2); imposibilidad de detener y recomenzar la generación de forma rápida.

Finalmente pueden aprovecharse los combustibles fósiles de una forma más eficiente mediante ciclos alternativos de aprovechamiento de energía. Al quemar los combustibles, la eficiencia obtenida es baja (siendo el máximo trabajo obtenible el determinado por el ciclo de Carnot: $\eta = \frac{T_{\text{máxima}}}{T_{\text{mínima}}}$), por el contrario, hacer uso de ciclos electroquímicos (transformando los combustibles fósiles en compuesto químicos susceptibles de ser empleados en células electroquímicas para producir corrientes eléctricas) aumentaría la eficacia en gran medida. Siendo posible, además, trabajar con ciclos combinados para aprovechar aún más los combustibles (recogiendo la energía contenida en forma de calor de los productos de las reacciones).

Tabla 1.1: Características de algunos tipos de celdas electroquímicas. A: vehículos comunes (autobuses). C: dispositivos de generación de electricidad y calor para su consumo cercano (el propio edificio en el que se sitúa la fuente). D: dispositivos electrónicos portátiles (ordenadores, teléfonos móviles, etc.). V: vehículos domésticos (terrestres y marinos).

Tipo de celda	Ión móvil	Combustible	Temperatura de trabajo (°C)	Aplicaciones
PEMFC	H ⁺	H ₂ , CH ₃ OH	20-100	A, C, D, V
AFC	OH ⁻	H ₂	50-200	C, V
PAFC	H ⁺	H ₂	~220	A, C, V
MCFC	CO ₃ ²⁻	H ₂ , CO, C _n H _m	~650	A, C
SOFC	O ²⁻	H ₂ , CO, C _n H _m	500-1000	A, C, V

1.2. Pilas de combustible [2–4]

Una pila de combustible (*fuel cell*, FC) es un dispositivo electroquímico que transforma energía química (contenida en un combustible) en energía eléctrica (como corriente). A diferencia de las baterías eléctricas, las pilas de combustible no tienen almacenada cierta cantidad de combustible sino que funcionan recibiendo combustible de forma continua. Lo que supone un tiempo de trabajo potencialmente infinito sin necesidad de recarga (mientras se suministre el combustible, gas o líquido). Al igual que en las batería, en las pilas de combustible se producen dos reacciones redox en sendos electrodos: el combustible se oxida en el ánodo, generando electrones que son transportados a través del circuito eléctrico y cationes que son transportados a través del electrolito; electrones y cationes reaccionan en el cátodo reduciendo el comburente (por lo general oxígeno por su fácil disponibilidad, nula toxicidad y alta facilidad de reducción). Existen diversos tipos de pilas de combustible clasificadas en función del electrolito o el combustible empleado (que determinan los iones transportados). En la tabla 1.1 se resumen las características de algunas de ellas.

La principal desventaja de este tipo de dispositivos es su alto coste (en la actualidad) debido, principalmente al uso de electrodos de platino o al equipamiento extra necesario (sistemas de pretratamiento, refrigeración, etc.). Sin embargo, las ventajas que pueden proporcionar hacen de ellas un objetivo interesante para la ciencia y la industria tecnológica: alta eficiencia, silenciosas y duraderas (su simplicidad por la ausencia de partes móviles que produzcan ruidos o puedan estropearse), nula emisión de contaminantes (al menos, de forma directa).

1.2.1. Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico

En éstas el electrolito es un polímero sólido que permite el paso de protones (*proton exchange membrane* o *polymer electrolyte membrane*, PEM: membrana de intercambio protónico o de electrolito polimérico). Operan a baja temperatura (20-90 °C si el combustible es metanol o 30-100 °C si es hidrógeno) y los electrodos están basados en carbón y platino por lo que el hidrógeno debe estar totalmente libre de monóxido de carbono (trazas superiores a 10 ppm desactivan la pila en pocos minutos [9, 10]). El metanol, empleado directamente, carece de monóxido de carbono pero produce corrientes de menor intensidad (aunque útiles para su aplicación en dispositivos móviles) ya que reacciona lentamente. Pero el mayor problema es que el metanol atraviesa el electrolito alcanzando el cátodo e inutilizando la pila. La figura 1.3 muestra un esquema de una PEMFC que consume hidrógeno.

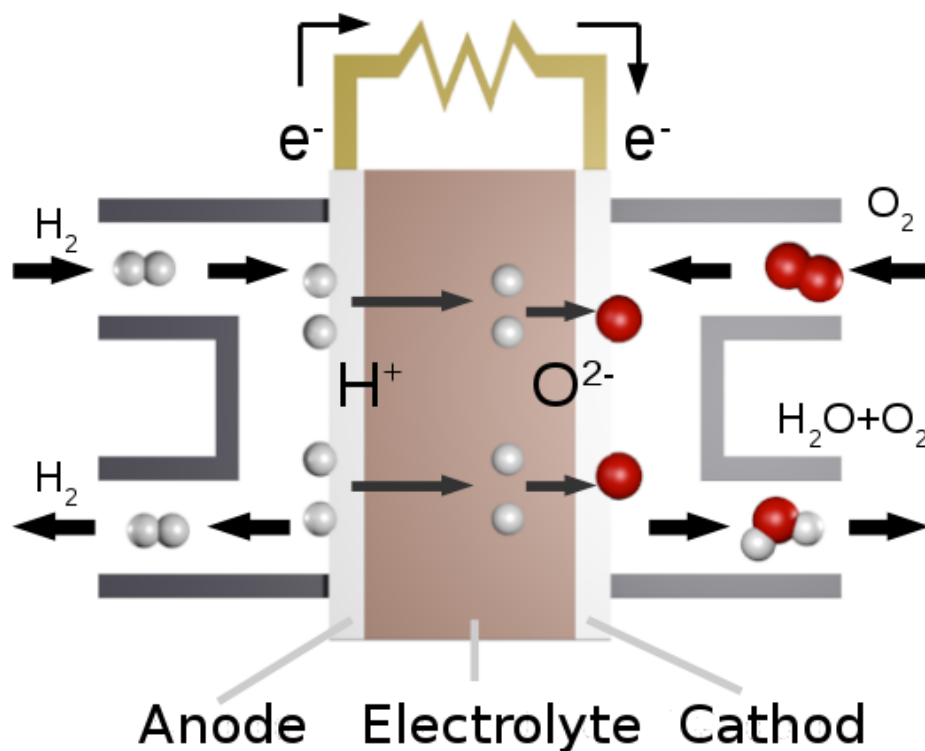


Figura 1.3: Esquema de pila de combustible de membrana de intercambio protónico. El hidrógeno (combustible) se reduce en el ánodo, los electrones generan una corriente eléctrica y los protones atraviesan la membrana (electrolito), posteriormente reaccionan en el cátodo con el oxígeno introducido (comburente). Se emite una mezcla de agua y oxígeno, así como hidrógeno que no ha reaccionado y que puede volver a utilizarse.

1.2.2. Pilas de combustible de electrolito alcalino

El electrolito de las pilas de combustible alcalinas (*alkaline electrolyte fuel cell*, AFC) es una solución de un hidróxido metálico (se transportan iones hidroxilo): típicamente KOH o NaOH por ser los más baratos y solubles y los menos corrosivos. Los electrodos están formados por carbono y platino y requieren gases muy puros, ya que ambos óxidos de carbono reducen su actividad. Pueden ser diseñadas para operar en un amplio rango de temperaturas (50-200 °C), son y serán las más baratas (no necesitan metales preciosos ni materiales exóticos y los hidróxidos empleados abundan en la Tierra) y proporcionan mayor voltaje que las PEMFC. Aunque dada su mayor complejidad y tamaño se usan mayormente en naves espaciales.

1.2.3. Pilas de combustible de ácido fosfórico

En éstas (*phosphoric acid fuel cell*, PAFC) el electrolito es ácido fosfórico puro (el único ácido inorgánico común que es térmica, química y electroquímicamente estable) en una matriz de CSi. Los electrodos están formados de carbono y platino y toleran la presencia de CO_2 pero, a diferencia de las alcalinas, no de monóxido de carbono. La principal desventaja es que son menos eficientes que las pilas que operan a mayor temperatura.

1.2.4. Pilas de combustible de carbonatos fundidos

Las pilas de combustible de carbonatos fundidos (*molten carbonate fuel cell*, MCFC) tienen, como electrolito, una mezcla de carbonatos de metales alcalinos (litio-potasio o litio-sodio) retenidos en una matriz de LiAlO_2 . A alta temperatura (650 °C) los carbonatos forman una sal fundida conductora de iones carbonato; por lo que la alimentación puede hacerse, no sólo con hidrógeno y monóxido de carbono, sino también a partir de hidrocarburos^{III}. Estas pilas no necesitan metales nobles (operan con níquel, aleaciones de níquel o acero como electrodos) y, a diferencia del resto, los iones viajan del cátodo al ánodo y es necesario adicionar CO_2 junto con el oxígeno como comburente (y permitir su salida desde el ánodo). La temperatura y el poder corrosivo de los electrolitos suponen otro problema para la estabilidad mecánica de sus materiales.

1.2.5. Pilas de combustible de óxido sólido

Diversos materiales cerámicos capaces de conducir iones óxido han sido empleados en este tipo de celda (*solid oxide fuel cell*, SOFC), como ZrO_2 estabilizado con Y (YSZ) y óxidos mixtos de cerio y germanio. Para emplear estos electrolitos es preciso altas temperaturas (750-1000 °C en el primer caso y 500 °C en el segundo) por lo que es posible obtener monóxido de carbono e hidrógeno por reformado interno de hidrocarburos. Los ánodos suelen ser de Ni/YSZ y los cátodos de perovskitas.

1.3. Hidrógeno: vector energético

Entre los sistemas de almacenamiento de energía (químicos, térmicos, mecánicos) el hidrógeno es una de las mejores opciones como vector energético (y no como fuente puesto que, al menos en la Tierra, no existe en la forma de H_2). Ya que puede formar parte de las alternativas mencionadas: puede ser generado a partir de la hidrólisis de agua mediante la energía obtenida por fuentes renovables o a partir de combustibles fósiles o biomasa (permitiendo, por un lado el almacenamiento de la energía y, por otro, el mayor aprovechamiento de la energía química contenida en los combustibles respecto a su quema). Además, posee características que le otorgan una especial importancia: es ligero (compresible y fácilmente transportable), no contaminante (no es tóxico y liberado a la atmósfera escapa de la Tierra), muy disponible (representa el 99 % de la materia del universo y es el tercer elemento más abundante en el planeta) y su ciclo redox empleado para almacenar o recuperar la energía en forma de corriente eléctrica hace uso de compuestos no peligrosos fácilmente adquiribles en el planeta (agua y oxígeno: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$).

A pesar de las dificultades actuales, tanto desde el punto de vista de la producción como del almacenamiento y transporte, el proyecto de adecuar el mundo al uso del hidrógeno como vector energético es, técnica y económicamente, viable [11, 12].

1.3.1. Producción [2–4, 13–20]

Dado que no existe como tal en el planeta y conseguirlo del espacio es (hoy en día) poco probable, el hidrógeno debe producirse. De las posibles opciones para la generación de hidrógeno la mejor en cuanto a reducción de contaminación y materia prima necesaria es, sin duda, la electrolisis del agua mediante fuentes de energía renovables. Desgraciadamente, por el momento este proceso es poco efectivo y demasiado caro como para desarrollarse industrialmente (puesto que las celdas electrolíticas no están bien desarrolladas y existen muchos problemas y dificultades que deben solucionarse). La otra

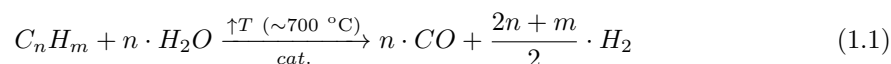
^{III}A alta temperatura se produce el reformado interno de los hidrocarburos: su descomposición en hidrógeno y monóxido de carbono en la propia celda

posibilidad es el reformado de biomasa o combustibles fósiles que, siendo más económico, proporciona hidrógeno de menor pureza (mezclado principalmente con óxidos de carbono: CO, tóxico, CO₂, gas de efecto invernadero). En este último caso se prefiere el uso de metano respecto a otros compuestos de partida pues la proporción de hidrógeno que contiene es mayor (y, por tanta, la cantidad de contaminantes en el producto menor).

Dos factores son determinantes a la hora de escoger entre las posibles opciones que existen para la producción de hidrógeno: uso y escala. Dado que cada proceso conduce a mezclas de diferentes productos y en diferente proporción, los requisitos de pureza de hidrógeno o presencia y relación de otros compuestos será lo que, principalmente, determine la forma de producirse. Cumplido este requisito, laboratorios o industria pueden decantarse por procesos diferentes en función de la facilidad de (o de lo económico que sea) desarrollar el mismo. A continuación se describen algunos de estos procesos.

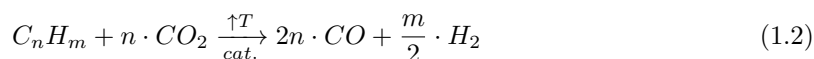
REFORMADO HÚMEDO DE HIDROCARBUROS

El reformado húmedo consiste en la reacción con agua de los hidrocarburos para formar monóxido de carbono e hidrógeno^{IV} (ecuación 1.1), con la principal desventaja de necesitar una alta temperatura para alcanzar una elevada conversión (la reacción requiere 206 kJ·mol⁻¹ empleando metano). Mientras que el metano es, generalmente más barato, emplear hidrocarburos líquidos (n-heptano) puede no suponer un incremento excesivo al ser más reactivos y requerir menor temperatura. En la actualidad, el reformado húmedo de metano es la técnica dominante en la producción de hidrógeno y, en la práctica, se emplea una alta relación agua/metano para evitar la excesiva formación de monóxido de carbono y de depósitos carbonosos sobre los catalizadores.



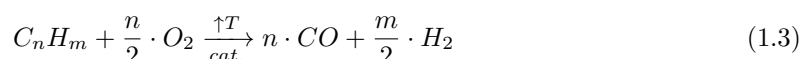
REFORMADO SECO DE HIDROCARBUROS

Por ser similar a la anterior pero en ausencia de agua, la reacción de los hidrocarburos con dióxido de carbono para generar gas de síntesis se denomina reformado seco (ecuación 1.2). La ventaja adicional obtenida sobre el reformado húmedo es la revalorización de un gas de efecto invernadero altamente producido por la industria humana pero, a costa de aumentar la necesidad energética (247 kJ·mol⁻¹ para la reacción con metano).



OXIDACIÓN PARCIAL DE HIDROCARBUROS

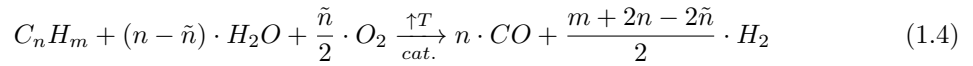
La oxidación parcial de hidrocarburos (ecuación 1.3) presenta una ventaja sobre las anteriores reacciones: es ligeramente exotérmica (obteniéndose 38 kJ·mol⁻¹ para la reacción con metano), lo cual facilita el proceso y disminuye los costes. Sin embargo, se obtiene una menor proporción de hidrógeno en la mezcla de productos, lo que no es ventajoso cuando se busca producir hidrógeno (aunque sí resulta preferible para la síntesis de etanol) e, inevitablemente, también se produce la oxidación total a dióxido de carbono y agua (reduciendo la eficacia del proceso).



^{IV} Mezcla denominada gas de síntesis por su utilidad en la síntesis de amoníaco, metanol y, en general, todo tipo de compuestos orgánicos [15, 21, 22].

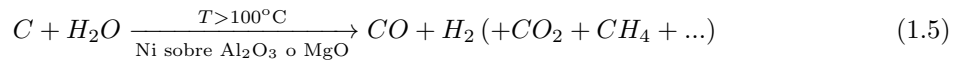
REFORMADO AUTOTÉRMICO DE HIDROCARBUROS

Este proceso consiste en la unión del reformado húmedo con la oxidación parcial (ecuación 1.4). Al ser la oxidación ligeramente exotérmica, se consigue disminuir la cantidad de energía que debe proporcionarse a los reactivos (haciendo el reformado más eficiente). La adición de oxígeno provoca, adicionalmente, el aumento de la estabilidad de los catalizadores y el aumento de la conversión (aunque la combustión total de hidrocarburos disminuye la selectividad a hidrógeno y monóxido de carbono).



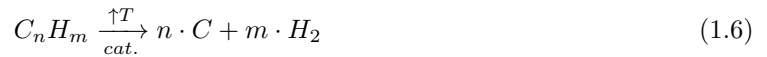
GASIFICACIÓN DE CARBÓN, BIOMASA Y OTROS COMPUESTOS

La gasificación de carbón, biomasa u otros compuestos ricos en carbono mediante vapor de agua conduce a mezclas de agua, hidrógeno, óxidos de carbono, metano y otros hidrocarburos (ecuación 1.5). Esta mezcla puede enriquecerse en hidrógeno mediante el reformado húmedo o seco de los hidrocarburos presentes, empleando catalizadores adecuados y controlando la temperatura.



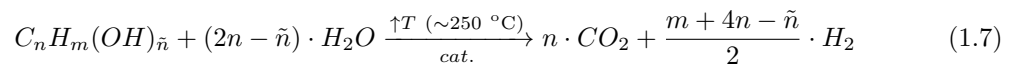
PIROLÍISIS DE HIDROCARBUROS

Las principales desventajas de la pirolísis (ecuación 1.6), aparte de la alta temperatura necesaria, son de tipo técnico: el carbón producido no podría ser fácilmente evacuado del reactor (lo que inutilizaría el catalizador empleado) a menos que se interrumpiera el flujo de hidrocarburo para introducirse oxígeno (y extraer los residuos carbonosos como óxido de carbono). Lo que requeriría un trabajo intermitente y el peligro de la mezcla de los hidrocarburos con oxígeno a alta temperatura.



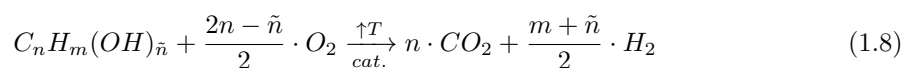
OXIGENOLÍISIS DE ALCOHOLES

La oxigenolísis de alcoholes (ecuación 1.7) es ligeramente endotérmica (50 kJ·mol⁻¹ para el metanol) y puede suponer una interesante forma de obtener hidrógeno para su uso inmediato. Aunque el monóxido de carbono no se genera de forma tan directa como lo hace en el reformado de hidrocarburos la reacción de desplazamiento del gas de agua 1.10 es reversible y en la oxigenolísis se produce esta reacción en cierto grado.



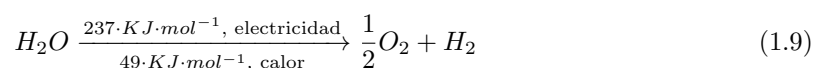
REFORMADO DE ALCOHOLES

Aunque con la oxidación de alcoholes (ecuación 1.8) no se obtiene tanta cantidad de hidrógeno como al emplear agua, la reacción es exotérmica (192 kJ·mol⁻¹ para el metanol) lo que permite ahorrar energía.



ELECTROLÍISIS DEL AGUA

La electrolisis del agua (ecuación 1.9) es el método que permite obtener una mayor pureza de hidrógeno ya que, la reducción y la oxidación tienen lugar en electrodos físicamente separados por lo que resulta relativamente sencillo aislar los productos (aunque la difusión a través del electrolito y, por tanto, la contaminación es inevitable). Puesto que el coste energético para producir esta reacción es relativamente alto y la energía recuperable al emplear más tarde el hidrógeno como combustible siempre será menor que la empleada (principalmente por pérdidas térmicas), la electrolisis debe generarse con energía renovable (eólica, solar, etc.) para que suponga un vector energético útil (que permitiría, además, reducir las molestias de la intermitencia de este tipo de fuentes). El mayor interés que presenta es la ausencia de subproductos contaminantes o tóxicos.



1.3.2. Purificación [13]

Una vez disponible, el hidrógeno puede utilizarse como combustible en una pila de combustible (figura 1.3) para generar una corriente eléctrica; consumiendo oxígeno y generando agua. Excepto la electrolisis, el resto de técnicas de producción conducen a mezclas de hidrógeno con agua, óxidos de carbono e hidrocarburos. Tanto el dióxido de carbono como el agua son fáciles de retirar pero no así el monóxido de carbono. El problema radica en que los sistemas en los que están actualmente basadas las pilas de combustible no responden adecuadamente a la presencia de CO: el ánodo de las pilas está hecho de platino, al que se enlaza de forma permanente el CO contenido en el hidrógeno disminuyendo su eficacia y reduciendo drásticamente la vida útil de la pila. Para solucionar este nuevo problema se están llevando a cabo dos tipos de investigaciones: una otra centrada en utilizar otro tipo de ánodos que no se vean afectados por la presencia de CO [23] y otra encaminada a purificar el hidrógeno. Esta purificación se lleva a cabo en dos etapas consecutivas: el desplazamiento del gas de agua y la oxidación preferencial de monóxido de carbono.

REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DEL GAS DE AGUA [24]

La reacción de desplazamiento del gas de agua (*water gas shift*, WGS) permite una reducción drástica del contenido de monóxido de carbono a la vez que incrementa la cantidad de hidrógeno de la mezcla. Esta reacción consiste en la oxidación del monóxido de carbono con agua para dar hidrógeno y dióxido de carbono (ecuación 1.10). El dióxido de carbono, aunque reduce la pureza del hidrógeno, no es un problema a la hora de emplearlo en las pilas de combustible. Tras este proceso el contenido de monóxido de carbono en los productos es del 0,5 al 1 % (cuando en la producción alcanza del 10 al 15 %).



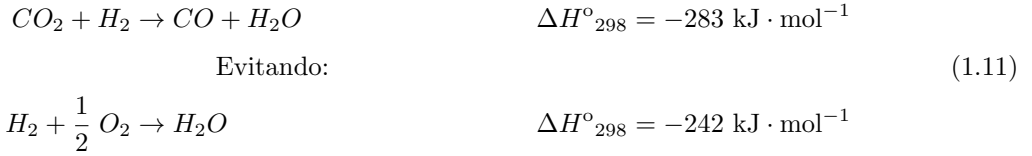
Esta reacción es exotérmica y, por ello, energéticamente favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo, la cinética de la reacción es muy baja a bajas temperaturas por lo que, para alcanzar el objetivo deseado es preciso llegar a un compromiso entre termodinámica y cinética; favoreciendo la reacción con el uso de catalizadores específicos [25]. En la práctica se realizan dos etapas: la primera a alta temperatura (*high temperature*, HT-WGS) y la segunda a baja temperatura (*low temperature*, LT-WGS). A alta temperatura (600-800 °K) y altas presiones (20-30 bar) se consigue reducir el porcentaje de monóxido de carbono a 2-5 % posteriormente, a baja temperatura (470-570 °K) se alcanza el valor

final.

OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE MONÓXIDO DE CARBONO [26]

Pero la presencia de un 0,5 % de CO es aún insuficiente pues, aún así y como ya se ha mencionado, la efectividad del platino se reduce en poco tiempo. Existen varias posibilidades que permiten eliminar o separar el monóxido de carbono de forma que su proporción en el fluido sea inferior a las 10 ppm: membranas selectivas a hidrógeno (que actualmente presentan un bajo flujo a su través y son, por tanto, lentas), metanación del monóxido de carbono (ecuación 1.13) (con la principal desventaja de consumir hidrógeno, hasta un 10 %), adsorción por oscilación de presión (empleada industrialmente pero inaplicable en dispositivos móviles por el tamaño y coste del compresor requerido) y oxidación preferencial de oxígeno [27] (con la principal dificultad de evitar la oxidación de hidrógeno). Es esta última la más prometedora dentro de las aplicaciones móviles.

La oxidación preferencial de monóxido de carbono (ecuación 1.11) consiste en oxidar con pequeñas cantidades de oxígeno en lugar de con agua (no se produce hidrógeno) pero, evitando que tenga lugar la oxidación del hidrógeno, que llevaría a inaceptables pérdidas de combustible.



Además, existen al menos otras dos reacciones que pueden tener lugar en el medio de reacción y que, por lo general, tienen lugar de forma que consumen hidrógeno: la reacción de desplazamiento del gas de agua inversa (ecuación 1.12) y la metanación (ecuación 1.13).



Para evitar las reacciones indeseables y acelerar la oxidación del CO, deben emplearse catalizadores. Evidentemente, para que un material sea un buen catalizador para la reacción de CO-PROX debe ser muy activo en la oxidación de CO, muy selectivo a CO₂ (que no permita la oxidación de hidrógeno), resistente a la desactivación por H₂O, que no permita la reacción entre CO₂ e hidrógeno y trabajar a temperaturas intermedias (entre la temperatura a la que se produce la reacción de WGS 250-350 °C y la temperatura de funcionamiento de las pilas de combustible ~ 80 °C).

Los catalizadores empleados en la reacción de CO-PROX pueden agruparse en tres categorías (cuyas características están resumidas en la tabla 1.2): metales del grupo del platino (soportados), nanopartículas de oro (soportadas o no) y mezclas de óxido de cerio con cobre u óxido de cobre. Se ha probado que el grupo del platino puede dar lugar a catalizadores muy activos (Pt/Co [28]) y selectivos (Ir-FeO_x/SiO₂ [29], Ru/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃ [30], Pt/zeolita-A [31]), capaces de reducir el contenido de monóxido de carbono por debajo del 10 % (K-Rh/USY [32]) o de trabajar rápidamente y en un amplio rango de temperaturas (Ru/SiO₂ o Ru/Al₂O₃ [33]). Sobre éstos los catalizadores basados en oro han presentado dos ventajas: mayor selectividad (Au-Cu/Al₂O₃ [34]) y menor temperatura de trabajo (Au/TiO₂ [35] y Au/ZnO, Au/ZnO-Fe₂O₃ [36]). A pesar de sus buenas características para el proceso, unos y otros presentan un coste tan elevado que no hace práctico su uso a gran escala. Como contrapartida a los metales nobles, los sistemas basados en cobre y cerio suponen una alternativa

Tabla 1.2: Resumen de las características de los sistemas activos en la oxidación preferencial de monóxido de carbono.

Catalizador	Metales del grupo del platino	Oro	Cobre-Cerio
Ventana de conversión (° C)	100-200	50-100	120-200
Selectividad para un 100 % de conversión (%)	50	50-100	100
Resistencia a CO ₂ y H ₂ O	buena	mala	aceptable

económica que, además, permiten incrementar en gran medida la selectividad a CO₂ en un amplio rango de temperaturas [37].

Sistemas CuO-CeO₂ para CO-PROX

La principal característica de los sistemas cobre-cerio que los hace tan atractivos a la reacción de CO-PROX es la aparente actividad sinérgica que se manifiesta entre ellos [38–45]: juntos, cobre y cerio, son más fácilmente reducibles que por separado. Tanto las temperaturas de reducción de los óxidos son menores en sistemas mixtos, tanto bajo CO como bajo H₂; así como las temperaturas a las que se recupera el alto estado de oxidación.

En general, los óxidos metálicos son buenos materiales como soportes dadas sus estabilidades térmica y química y la posibilidad de formarlos con una elevada área superficial. Pero algunos compuestos no se limitan a sostener (y dispersar) el catalizador propiamente dicho, sino que interaccionan con él mejorando su comportamiento. Ejemplo de ello son los óxidos con estructura fluorita (CeO₂, ZnO₂, ThO₂) que han probado ser buenos almacenes de oxígenos con una alta movilidad de iones superóxido (O²⁻) y una alta formación de vacantes de oxígeno [38]. Estas características son relevantes en las reacciones de oxidación pues, facilitan y aceleran la disponibilidad de átomos de oxígeno en el catalizador (a través de la superficie del soporte) cuando la presión de gas de oxígeno es baja o intermitente. Pero entre ellos, el óxido de cerio es el que tiene un comportamiento más adecuado al depender significativamente de la temperatura, presión de oxígeno y presencia de impurezas [46].

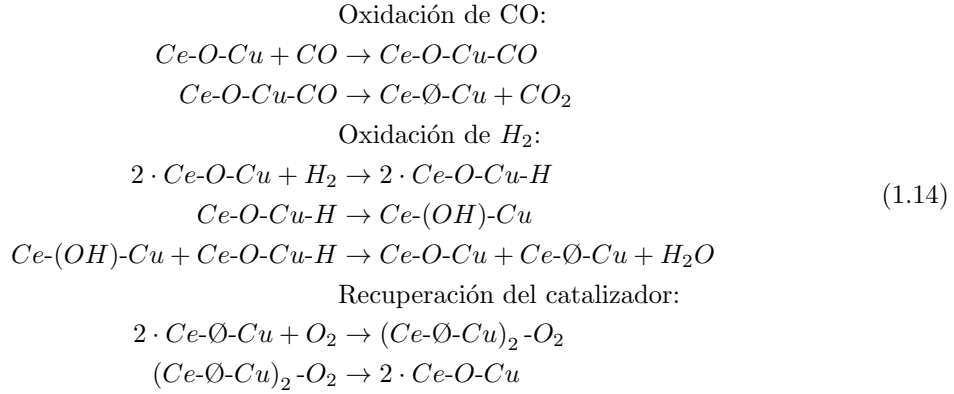
Así, parece que el óxido de cerio puro es el mejor soporte para el cobre, pues maximiza sus propiedades en la reacción de CO-PROX respecto a ZrO₂ [47–49]; Al₂O₃ [50–53]; Nb₂O₅ [47]; MgO, La₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂ [53]. Mientras que el óxido de cerio proporciona una mayor dispersión del cobre (y, por tanto, una mayor reducibilidad del mismo) cuando se adiciona a los materiales que actúan de soporte para el cobre (Al₂O₃ y CeO₂-Al₂O₃ [54], ZrO₂ [48, 55] y CeO₂-ZrO₂ [48, 56], TiO₂ y CeO₂-TiO₂ [57]); el dopaje del óxido de cerio con otros elementos supone, casi siempre, (respecto al óxido de cerio puro) un empeoramiento del comportamiento del catalizador: Zr [40, 49, 53, 56, 58–61], Tb [60], Pr [40] y los anteriores de Al, Zr y Ti. Sin embargo, en ocasiones se han detectado mejoras de algunas propiedades de los catalizadores al dopar el soporte de óxido de cerio (con hasta un 10 % de Sn [62] o con hasta un 7 % de Zr [63] mejora la movilidad de los átomos de oxígeno y por ello la actividad) o un empeoramiento al añadir cerio a otro soporte (Al₂O₃ y Al₂O₃-CeO₂ [64]).

Por otra parte, los estudios muestran que el cobre soportado sobre óxido de cerio ha resultado ser mejor catalizador que el propio óxido de cerio [65,66], que el óxido de cobre no soportado [67] y mejor, en general, que otros metales base: Co [53,68–70], Fe [71,72], Ni [53,71], Mg [69], Cr [53], Zn [53]. Estos catalizadores también poseen características superiores a los de oro [37,64,73,74], plata [64] y, al menos, equiparables a las de platino [37,74]. En cuanto a la introducción de dopantes en el cobre, la mayoría de los experimentos conducen a resultados negativos (bien por pérdidas de actividad o selectividad) [75]: sin efecto al adicionar Ru o Pd [76]; empeorando con Au [77], Nd, Y y La [78], Co [68,69] (aunque en un caso mejora la actividad tiene lugar la metación y por ello la desaparición del hidrógeno), Mg [69], Pd y Ru [76]. Aunque en algunos trabajos sí se encuentra una mejora en el comportamiento de los catalizadores: Co [70], Fe [72], Fe y Ni cuando se añaden sobre el óxido de cerio y después el cobre sobre ellos [71], Pt [76,78]. Lo mismo ocurre sobre otros soportes, en algunos casos se han obtenido mejores propiedades (Co-CuO/CeO₂ [79], CoCuO-CeO₂/Al₂O₃ [80]) y en otros peores (Mo-CuO/Mo-CeO₂ [79]).

Diversos trabajos han encontrado átomos aislados de cobre (II), dímeros de cobre dentro de la estructura del cerio, pequeños racimos de átomos de cobre y pequeños o grandes grupos de óxido de cobre como únicas especies en las que se presenta el cobre sobre los soportes [39–41, 81] los últimos bajo estructuras amorfas o cristalinas [57,69]; aunque cuando se oxida con aire en vez de oxígeno diluido en inerte también puede encontrarse cobre (I) por la presencia de agua. De trabajo en trabajo varía la cantidad concreta de cobre que optimiza la dispersión: 1 % [52,82], 2 % [40], 3 % [83], menor de 5 % [59], 5 % [58], 5,7 % [74] entre 5 y 10 % [84], 7 % [85], 10 % [45,86], menor de 15 % (puesto que 15 % es ya perjudicial [83]), 15 % [87], 20 % [88]. Tal variación se debe a los diferentes sistemas estudiados (métodos de preparación, soportes, temperaturas de calcinación, etc.). Lo que puede deducirse de todos ellos es que, en general, la alta dispersión del cobre proporciona una mayor interacción con el soporte y una mayor reducibilidad (y posterior oxidabilidad) de los átomos de cobre y, como consecuencia, mejor actividad en la oxidación de monóxido de carbono y mayor selectividad a dióxido de carbono. Pero, al aumentar la carga de cobre se favorece la formación de grandes partículas de óxido de cobre, con poca interacción con el soporte y baja actividad en la oxidación de monóxido de carbono [44,58,83,84,89–92]. Debido a esto, aumentar la cantidad de cobre aumenta la actividad hasta que se llega a un máximo, a partir del cuál primero se mantiene y luego disminuye la actividad. Actualmente se busca mejorar la relación cobre-cerio controlando las características estructurales del soporte (tamaño de partícula, caras expuestas, área específica) a través de diferentes métodos de síntesis (microemulsiones, coprecipitación, hidrotermal, introducción de agentes quelantes, quimisorción-hidrólisis, infiltración fundida, etc.) [93–101] para favorecer la mayor dispersión del cobre.

Dado que la oxidación tanto de monóxido de carbono como de hidrógeno tiene lugar en la interfaz entre las partículas de cobre u óxido de cobre y el soporte de cerio [89,102,103], disminuir el tamaño de partícula (de cobre) por una mayor dispersión sobre el soporte llevará consigo un aumento de la actividad. Al variar el área específica del soporte [99] o la interacción entre cobre y cerio (controlando, por ejemplo, la cara expuesta por el soporte [100]) puede modificarse la actividad, selectividad, resistencia a CO₂ y H₂O, ventana de conversión. Así, aumentos del área específica conllevan mayores dispersiones del cobre y la disminución del tamaño de partícula que provoca un aumento de la actividad, de la selectividad a CO₂ y de la resistencia a CO₂ y H₂O [99,104]; por contra, al aumentar la fuerza de interacción entre cobre y cerio disminuye la actividad, así como la facilidad de reducir y oxidar el cobre, pero aumentando también la selectividad a CO₂ [100].

El mecanismo por el cuál se produce las oxidaciones de monóxido de carbono y de hidrógeno no está del todo claro aunque, parece corresponder a uno del tipo Mars-van Krevelen [103] (ecuación 1.14, en la que Ø denota las vacantes de oxígeno). De unos trabajo se concluye que la velocidad de cada proceso oxidativo no depende de la concentración de la otra molécula [92,105] ni tampoco de



la concentración de oxígeno [92,106]. Sin embargo, otros sí que encuentran una competencia entre hidrógeno y monóxido de carbono por los sitios activos de la interfaz [89,102] o la deducen de la mayor selectividad obtenida respecto a la esperada por los estudios cinéticos [107]. La intensidad (en infrarrojo) de carbonilos de cobre (I) en la interfaz ($CO-Cu^+$) está relacionada con la actividad de oxidación de monóxido de carbono [60,108–110] y su estabilización evita la adsorción de hidrógeno (bien a bajas temperaturas [111] o en catalizadores con determinada estructura, como los que exponen la cara (001) del óxido de cerio [100]) por lo que aumenta la selectividad a CO_2 . El aumento de temperatura y, por ello el grado de reducción de las partículas de cobre, conlleva la pérdida de estabilización de estos carbonilos y el aumento de la competencia con el hidrógeno para mantenerse adsorbidos en la interfaz, lo que lleva a una pérdida de selectividad [48,109,112]. Finalmente, el H_2O y el CO_2 (como carbonatos) quedan adsorbidos en los sitios activos (interfaz) evitando la formación de los carbonilos de cobre (I) y desactivando los catalizadores [109,110,113,114]; aunque esta desactivación es reversible (~ 300 °C en atmósfera inerte) [114,115], trabajar a mayor temperatura conduce a la segregación de fases y la sinterización irreversible del óxido de cobre [115]. De estos trabajos puede concluirse que las cuatro moléculas compiten por adsorberse en la interfaz. Y que la mayor selectividad y estabilidad la tendrá el catalizador que más estabilice los carbonilos de Cu(I) en la interfaz con cerio, objetivo alcanzable controlando la interacción cobre-cerio.

En cuanto a los métodos de síntesis, muchos han sido comparados atendiendo especialmente al procedimiento técnico y no al resultado en función de las condiciones de cada uno. Así, parece que la quelación es el mejor método para obtener una alta proporción de defectos y una elevada facilidad de transición entre pares redox del cobre y del cerio [116]; seguido por la combustión de urea y nitratos que favorece la dispersión del cobre [74,87]; finalmente, es posible que la síntesis hidrotermal y la impregnación favorecen la estabilización y la dispersión frente a la coprecipitación [117–120] o, por el contrario, que la coprecipitación sea más activa [121] o favorezca la selectividad a costa de la actividad [89,102]. El método de microemulsiones, por su parte, se ha empleado para obtener soportes de alta área específica que, una vez impregnados con cobre, resultan en catalizadores muy activos aunque de menor selectividad que la de otros soportes obtenidos mediante síntesis hidrotermal [100]. La clave de las síntesis debe buscarse en los resultados que proporciona: el aumento del área específica del catalizador conduce a mayores dispersiones del cobre y a mayor actividad, la coprecipitación favorece la segregación del cobre y por ello la disminución de la actividad, el aumento de la interacción entre el cobre y el cerio aumentan la selectividad a costa de disminuir la actividad, etc.

También existe cierta discrepancia sobre la utilidad de dopar con otros elementos catalizadores de cobre y cerio coprecipitados. Mientras que algunos suponen una mejora del comportamiento (Zr [122], Pt [76]; Pr [78]; Mn, Fe Ti y Ni [123]) otro no (Co y Cr [123], Nd, Y, La [78]). Otros métodos de

sinetización han probado ser útiles en aumentar la actividad y la selectividad de la reacción CO-PROX cuando el cobre se adiciona sobre Fe o Ni que ha sido adicionado sobre óxido de cerio [71].

La temperatura de calcinación también afecta a las propiedades definitivas del catalizador y diferentes estudios sitúan la óptima en 500 [124], 650 [125] o 700 °C [126]. A temperaturas inferiores no se destruyen completamente los precursores orgánicos (cuando se emplean) y a mayores temperaturas se reduce la actividad al sinterizar el CuO (a más de 500 °C [124] o a más de 700 [126]) y al disminuir el área específica del soporte [124].

1.3.3. Almacenamiento y distribución [2, 3]

El hidrógeno se caracteriza por ser ligero y difícil de contener (puesto que es capaz de escapar a través de cualquier grieta y difundir a través de los materiales). En cuanto a la seguridad que presenta el almacenamiento, es comparable con los combustibles predominantes. Unos aspectos lo hacen más peligroso: arde fácilmente con el aire en, prácticamente, cualquier proporción. Pero otros más seguro: su rápida difusión disminuye en instantes la concentración en espacios abiertos por debajo del índice de inflamabilidad, su flotabilidad lo aleja de la superficie terrestre; además, su energía explosiva es menor que la de otros combustibles y la llama de hidrógeno ni calienta tanto ni emite humo ni compuestos tóxicos (aunque menos dañina, también es más difícil de detectar).

El hidrógeno presenta una mayor densidad de energía en peso que otros combustibles pero una menor densidad de energía en volumen. Dado que las principales limitaciones de las aplicaciones móviles (vehículos, aparatos electrónicos) y, en menor medida, también de las aplicaciones estacionarias (centrales de energía) son de volumen, la baja densidad de energía en volumen es una desventaja que debe solucionarse. Existen tres formas de reducir el volumen que ocupa el hidrógeno: gas comprimido, líquido criogénico e inclusión en sólidos. Comprimir el gas a una presión de 350 a 700 bar (la habitual en las balas de gases de hidrógeno) requiere invertir una energía de alrededor del 10 % de la contenida en el hidrógeno a comprimir; mientras que para enfriarlo hasta licuarlo (hasta alrededor de 20 °K, temperatura a la que ocupa un volumen setecientas veces menor) se precisa de un 30-35 % de la energía que contiene. Las principales desventajas de estos dos métodos son las fugas de hidrógeno (especialmente por evaporación en el segundo) y el coste de los materiales de contención. El tercer método, posiblemente más barato en cuanto a materiales y eliminación de pérdidas, también tiene sus complicaciones: aumentan mucho el peso reduciendo la densidad de energía y el control de los procesos (guardar-liberar) no está totalmente desarrollado. Entre las formas más prometedoras para encerrar hidrógeno en sólidos se encuentran la absorción en cristales metálicos (formado hidruros [127]), adsorción en la superficie de materiales porosos de gran área específica (quimisorbido en grafeno [128]), formación de otros compuestos químicos (como borohidruro sódico [129]).

El principal problema de la distribución de hidrógeno es que debe construirse una red desde cero y para conectar zonas, hasta ahora, sin necesidad. Para cortas y medias distancias podrían reutilizarse algunas de las actuales instalaciones de gas pero, deben ser modificadas y los materiales que pueden contenerlo comprimido o enfriado son muy costosos: la inversión que debe realizarse para adecuar el mundo al consumo de hidrógeno es inmensa, por lo que sólo se hará de forma paulatina a medida que aumente la demanda de hidrógeno como combustible (primero en industrias o centros de investigación, después en puntos concretos de las grandes ciudades). La actual forma de transporte, mediante vehículos en bombonas, no es práctica a gran escala debido a su elevado coste. Además, este tipo de transporte está más orientado para largas distancias, algo innecesario cuando se plantea que cada región del planeta sea energéticamente autosuficiente. Otra opción es la transformación de la biomasa, no en hidrógeno, sino en metanol (fácilmente transportable por tuberías), u otro tipo de hidrocarburos, para usarlo como fuente de hidrógeno directamente dónde se necesite. Quizás, la

solución más efectiva combine el transporte de hidrógeno líquido con la transmisión de electricidad a través de superconductores (mantenidos fríos por el hidrógeno), de forma que una planta genere electricidad e hidrógeno, los transporte juntos a las grandes ciudades y sean divididos posteriormente para los diversos usos que se requiera. En cualquier caso, el transporte supone uno de los mayores desafíos pues, actualmente, se considera que podría incrementarse entre media y cinco veces el coste de generación.

Referencias

- [1] United States Energy Information Administration. *International energy outlook 2013*, 2013.
- [2] Rebeca L. Busby. *Hydrogen and fuel cells – a comprehensive guide*. PennWell, 2005.
- [3] Bent Sørensen. *Hydrogen and fuel cells - emerging technologies and applications*. Sustainable Word. Elsevier Academic Press, 2005.
- [4] James Larminie y Andrew Dicks. *Fuel cell systems explained*. Wiley, segunda edición, 2003.
- [5] Oil Industry y Markets Division. Natural gas liquids supply outlook 2008-2015. Informe técnico, International Energy Agency, Abril 2010.
- [6] Ecologistas en Acción. *El declive del petróleo*. <http://www.ecologistasenaccion.org/article20001.html>.
- [7] United States Energy Information Administration. *2012 world proved reserves*. <http://www.eia.gov/countries/index.cfm?view=reserves#allcountries>, 2012.
- [8] World Nuclear Association. *Supply of uranium*. <http://www.world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Uranium-Resources/Supply-of-Uranium/>. Actualizado en agosto de 2012.
- [9] R. A. Lemons. *Fuel cells for transportation*. Journal of Power Sources, 29(1-2):251 – 264, 1990. Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium.
- [10] H. Igarashi, T. Fujino, y M. Watanabe. *Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 391(1-2):119 – 123, 1995.
- [11] F. Gutiérrez-Martín y I. Guerrero-Hernández. *Balancing the grid loads by large scale integration of hydrogen technologies: The case of the spanish power system*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(2):1151 – 1161, 2012. 10th International Conference on Clean Energy 2010.
- [12] B. C. R. Ewan y R. W. K. Allen. *A figure of merit assessment of the routes to hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 30:809–819, 2005.
- [13] Gregor Hoogers, editor. *Fuel cell technology handbook*. SRC Press, 2002.
- [14] K. Aasberg-Petersen, J.-H. Bak Hansen, T. S. Christensen, I. Dybkjaer, P. S. Christensen, C. Stub Nielsen, S. E. L. Winter Madsen, y J. R. Rostrup-Nielsen. *Technologies for large-scale gas conversion*. Applied Catalysis A: General, 221(1-2):379–387, 2001.

- [15] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, y J. K. Nørskov. *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO_2 reforming*. Advances in Catalysis, 47:65–139, 2002.
- [16] C. Courson, L. Udron, D. Świerczyński, C. Petit, y A. Kiennemann. *Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts: Tests for dry reforming of methane*. Catalysis Today, 76(1):75 – 86, 2002.
- [17] A. P. E. York, T. Xiao, y M. L. H. Green. *Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas*. Topics in Catalysis, 22(3-4):345–358, 2003.
- [18] M. M. V. M. Souza y M. Schmal. *Autothermal reforming of methane over $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 281(1-2):19–24, 2005.
- [19] M. Carmo, D. Fritz, J. Mergel, y D. Stolten. *A comprehensive review on pem water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 38(12):4901–4934, 2013.
- [20] X. Verykios. *Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 28(10):1045–1063, 2003.
- [21] Y. Richardson, J. Blin, y A. Julbe. *A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts*. Progress in Energy and Combustion Science, 38(6):765 – 781, 2012.
- [22] P. J. Woolcock y R. C. Brown. *A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas*. Biomass and Bioenergy, 52:54–84, 2013.
- [23] J. Knudsen, A. U. Nilekar, R. T. Vang, J. Schnadt, E. L. Kunkes, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, y F. Besenbacher. *A Cu/Pt near-surface alloy for water-gas shift catalysis*. Journal of the American Chemical Society, 129(20):6485–6490, 2007.
- [24] C. Ratnasamy y J. P. Wagner. *Water gas shift catalysis*. Catalysis Reviews, 51(3):325–440, 2009.
- [25] Antonio López Cámara. *Desarrollo de catalizadores inversos CeO_2/CuO , para procesos de producción/purificación de hidrógeno*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2013.
- [26] A. Mishra y R. Prasad. *A review on preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen rich gases*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, 6(1):1–14, 2011.
- [27] S. Gottesfeld y J. Pafford. *New approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures*. Journal of the Electrochemical Society, 135(10):2651–2652, 1988.
- [28] P. C. Hulteberg, J. G. M. Brandin, F. A. Silversand, y M. Lundberg. *Preferential oxidation of carbon monoxide on mounted and unmounted noble-metal catalysts in hydrogen-rich streams*. International Journal of Hydrogen Energy, 30(11):1235–1242, 2005.
- [29] W. Zhang, Y. Huang, J. Wang, K. Liu, X. Wang, A. Wang, y T. Zhang. *$\text{IrFeO}_x/\text{SiO}_2$ -A highly active catalyst for preferential CO oxidation in H_2* . International Journal of Hydrogen Energy, 35(7):3065–3071, 2010.
- [30] S. H. Oh y R. M. Sinkevitch. *Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation*. Journal of Catalysis, 142(1):254–262, 1993.

- [31] M. Watanabe, H. Uchida, H. Igarashi, y M. Suzuki. *Pt catalyst supported on zeolite for selective oxidation of CO in reformed gases*. Chemistry Letters, 24(1):21–22, 1995.
- [32] H. Tanaka, S.-I. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, y K. Kunimori. *Catalytic performance of K-promoted Rh/USY catalysts in preferential oxidation of CO in rich hydrogen*. Applied Catalysis A: General, 250(2):255–263, 2003.
- [33] S. Y. Chin, O. S. Alexeev, y M. D. Amiridis. *Preferential oxidation of CO under excess H₂ conditions over ru catalysts*. Applied Catalysis A: General, 286(2):157–166, 2005.
- [34] T. S. Mozer, D. A. Dziuba, C. T. Vieira, y F. B. Passos. *The effect of copper on the selective carbon monoxide oxidation over alumina supported gold catalysts*. Journal of Power Sources, 187(1):209 – 215, 2009.
- [35] W.-Y. Yu, W.-S. Lee, C.-P. Yang, y B.-Z. Wan. *Low-temperature preferential oxidation of CO in a hydrogen rich stream (PROX) over Au/TiO₂ : Thermodynamic study and effect of gold-colloid ph adjustment time on catalytic activity*. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 38(2):151 – 160, 2007.
- [36] P. Naknam, A. Luengnaruemitchai, y S. Wongkasemjit. *Preferential CO oxidation over Au/ZnO and Au/ZnO-Fe₂O₃ catalysts prepared by photodeposition*. International Journal of Hydrogen Energy, 34(24):9838 – 9846, 2009.
- [37] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopolou, J. Batista, S. Hočevár, y H. K. Matralis. *A comparative study of Pt/gamma-Al₂O₃, Au/alfa-Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen*. Catalysis Today, 75(1-4):157–167, 2002.
- [38] W. Liu, A. F. Sarofim, y M. Flytzani-Stephanopoulos. *Reduction of sulfur dioxide by carbon monoxide to elemental sulfur over composite oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 4(2–3):167 – 186, 1994.
- [39] W. Liu, A. F. Sarofim, y M. Flytzani-Stephanopoulos. *Complete oxidation of carbon monoxide and methane over metal-promoted fluorite oxide catalysts*. Chemical Engineering Science, 49(24, Part A):4871 – 4888, 1994.
- [40] W. Liu y M. Flytzanistephanopoulos. *Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity*. Journal of Catalysis, 153(2):304 – 316, 1995.
- [41] W. Liu y M. Flytzanistephanopoulos. *Total Oxidation of Carbon-Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: II. Catalyst Characterization and Reaction-Kinetics*. Journal of Catalysis, 153(2):317 – 332, 1995.
- [42] J. Y. Ying, A. Tschöpe, y D. Levin. *Synergistic effects and catalytic properties tailored by nanostructure processing*. Nanostructured Materials, 6(1-4):237–246, 1995.
- [43] A. Tschöpe, J. Y. Ying, y Y.-M. Chiang. *Processing and structural evolution of nanocrystalline CuCeO_{2-x} catalysts*. Materials Science and Engineering: A, 204(1–2):267 – 271, 1995.
- [44] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, y G. Russo. *On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases*. Applied Catalysis A: General, 348(1):42–53, 2008.

- [45] F. Mariño, G. Baronetti, M. Laborde, N. Bion, A. L. Valant, F. Epron, y D. Duprez. *Optimized CuO-CeO₂ catalysts for CO-PROX reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 33(4):1345 – 1353, 2008.
- [46] A. Troverelli, editor. *Catalysis by ceria and related materials*. Number 2 in Catalytic Science Series. Imperial College Press, London, 2002.
- [47] N. F. P. Ribeiro, M. M. V. M. Souza, y M. Schmal. *Combustion synthesis of copper catalysts for selective CO oxidation*. Journal of Power Sources, 179(1):329–334, 2008.
- [48] A. A. Firsova, T. I. Khomenko, A. N. Il'ichev, y V. Korchak. *Effect of the nanoparticle size of supported copper-containing catalysts on their activity in the selective oxidation of CO in an excess of H₂*. Kinetics and Catalysis, 52(3):434–445, 2011.
- [49] P. Ratnasamy, D. Srinivas, C. V. V. Satyanarayana, P. Manikandan, R. S. Senthil Kumaran, M. Sachin, y V. N. Shetti. *Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO-CeO₂-ZrO₂ system*. Journal of Catalysis, 221(2):455–465, 2004.
- [50] Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, W.-C. Chang, y C.-T. Huang. *Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 32(17):4550–4558, 2007.
- [51] Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, J.-M. Wang, y C.-T. Huang. *Selective removal of CO from hydrogen-rich stream over CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂-Al₂O₃ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 33(9):2389–2399, 2008.
- [52] C. G. Maciel, L. P. R. Profeti, E. Assaf, y J. M. Assaf. *Hydrogen purification for fuel cell using CuO/CeO₂-Al₂O₃ catalyst*. Journal of Power Sources, 196(2):747–753, 2011.
- [53] F. Mariño, C. Descorme, y D. Duprez. *Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)*. Applied Catalysis B: Environmental, 58(3-4):175–183, 2005.
- [54] A. Martínez-Arias, R. Cataluña, J. C. Conesa, y J. Soria. *Effect of copper-ceria interactions on copper reduction in a Cu/CeO₂/Al₂O₃ catalyst subjected to thermal treatments in CO*. Journal of Physical Chemistry B, 102(5):809–817, 1998.
- [55] L. Kundakovic y M. Flytzani-Stephanopoulos. *Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems*. Applied Catalysis A: General, 171(1):13 – 29, 1998.
- [56] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J. M. Coronado, J. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, y G. Munuera. *Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts*. Journal of Catalysis, 195(1):207–216, 2000.
- [57] P.-O. Larsson y A. Andersson. *Complete oxidation of CO, ethanol and ethyl acetate over copper oxide supported on titania and ceria modified titania*. Journal of Catalysis, 179(1):72–89, 1998.
- [58] T. Caputo, R. Pirone, y G. Russo. *Supported CuO/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts for the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases*. Kinetics and Catalysis, 47(5):756–764, 2006.
- [59] Y. Liu, Q. Fu, y M. F. Stephanopoulos. *Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts*. Catalysis Today, 93-95:241–246, 2004.

- [60] A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, y G. Munuera. *Preferential oxidation of CO in a H₂-rich stream over CuO/CeO₂ and CuO/(Ce,M)O_x (M = Zr, Tb) catalysts*. Journal of Power Sources, 151(1-2):32–42, 2005.
- [61] M. Manzoli, R. Di Monte, F. Boccuzzi, S. Coluccia, y J. Kašpar. *CO oxidation over CuO_x-CeO₂-ZrO₂ catalysts: Transient behaviour and role of copper clusters in contact with ceria*. Applied Catalysis B: Environmental, 61(3-4):192–205, 2005.
- [62] Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, y C.-W. Huang. *Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 302(2):168 – 176, 2006.
- [63] Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, y H.-C. Chen. *Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 31(3):427–435, 2006.
- [64] M. J. Lippits, A. Gluhoi, y B. Nieuwenhuys. *A comparative study of the effect of addition of CeO_x and Li₂O on gamma-Al₂O₃ supported copper, silver and gold catalysts in the preferential oxidation of CO*. Topics in Catalysis, 44(1-2):159–165, 2007.
- [65] A. Tschöpe, J. Y. Ying, K. Amonlirdviman, y M. L. Trudeau. *Surface chemistry of nanocrystalline cerium oxide*. Materials Research Society Symposium - Proceedings, 351:251–256, 1994.
- [66] A. Tschöpe y J. Y. Ying. *The effects of non-stoichiometry and dopants in nanocrystalline cerium oxide-based catalysts on redox reactions*. Nanostructured Materials, 6(5–8):1005 – 1008, 1995.
- [67] G. Avgouropoulos y T. Ioannides. *Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO-CeO₂ and CuO catalysts*. Chemical Engineering Journal, 176–177(0):14 – 21, 2011.
- [68] A. A. Firsova, T. I. Khomenko, A. N. Il'ichev, y V. N. Korchak. *Co oxidation with oxygen in the presence of hydrogen on CoO/CeO₂ and CuO/CoO/CeO₂ catalysts*. Kinetics and Catalysis, 49(5):682–691, 2008.
- [69] G. Marbán y A. Fuertes. *Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 57(1):43–53, 2005.
- [70] Z. Lendzion-Bieluń, M. M. Bettahar, S. Monteverdi, D. Moszyński, y U. Narkiewicz. *Effect of cobalt on the activity of CuO/CeO₂ catalyst for the selective oxidation of CO*. Catalysis Letters, 134(3-4):196–203, 2010.
- [71] A. A. Firsova, A. N. Il'ichev, T. I. Khomenko, L. V. Gorobinskii, Y. V. Maksimov, I. P. Suzdalev, y V. N. Korchak. *Selective oxidation of CO in the presence of hydrogen on CuO/CeO₂ catalysts modified with Fe and Ni oxides*. Kinetics and Catalysis, 48(2):282–291, 2007.
- [72] Z. Lendzion-Bielun, M. M. Bettahar, y S. Monteverdi. *Fe-promoted CuO/CeO₂ catalyst: Structural characterization and CO oxidation activity*. Catalysis Communications, 11(14):1137 – 1142, 2010.
- [73] G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Tabakova, V. Idakiev, y T. Ioannides. *A comparative study of ceria-supported gold and copper oxide catalysts for preferential CO oxidation reaction*. Chemical Engineering Journal, 124(1-3):41–45, 2006.

- [74] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. K. Matralis, J. Batista, y S. Hočevar. *CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen*. Catalysis Letters, 73(1):33–40, 2001.
- [75] I. López, T. Valdés-Solís, y G. Marbán. *An attempt to rank copper-based catalysts used in the CO-PROX reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 33(1):197 – 205, 2008.
- [76] C. R. Jung, A. Kundu, S. W. Nam, y H.-I. Lee. *Doping effect of precious metal on the activity of CuO-CeO₂ catalyst for selective oxidation of CO*. Applied Catalysis A: General, 331(0):112 – 120, 2007.
- [77] J. D. S. L. Fonseca, H. S. Ferreira, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. D. C. Rangel, D. Duprez, y F. Epron. *Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction*. Catalysis Today, 180(1):34–41, 2012.
- [78] Z. Liu, R. Zhou, y X. Zheng. *Influence of rare-earth metal doping on the catalytic performance of CuO-CeO₂ for the preferential oxidation of CO in excess hydrogen*. Journal of Natural Gas Chemistry, 17(3):283 – 287, 2008.
- [79] J. L. Ayastuy, E. Fernández-Puertas, M. P. González-Marcos, y M. Gutiérrez-Ortiz. *Transition metal promoters in CuO/CeO₂ catalysts for CO removal from hydrogen streams*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(9):7385–7397, 2012.
- [80] J.-W. Park, J.-H. Jeong, W.-L. Yoon, H. Jung, H.-T. Lee, D. K. Lee, Y.-K. Park, y Y.-W. Rhee. *Activity and characterization of the Co-promoted CuO-CeO₂/gamma-Al₂O₃ catalyst for the selective oxidation of CO in excess hydrogen*. Applied Catalysis A: General, 274(1-2):25–32, 2004.
- [81] C. Lamonier, A. Bennani, A. D’Huysser, A. Aboukais, y G. Wrobel. *Evidence for different copper species in precursors of copper-cerium oxide catalysts for hydrogenation reactions: An X-ray diffraction, EPR and X-ray photoelectron spectroscopy study*. Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions, 92(1):131–136, 1996.
- [82] C. G. MacIel, M. N. Belgacem, y J. M. Assaf. *Performance of CuO-CeO₂ catalysts with low copper content in CO preferential oxidation reaction*. Catalysis Letters, 141(2):316–321, 2011.
- [83] M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, X.-X. Yuan, y X.-M. Zheng. *TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation*. Applied Catalysis A: General, 162(1-2):121–131, 1997.
- [84] V. P. Pakharukova, E. M. Moroz, V. V. Kriventsov, D. A. Zyuzin, G. R. Kosmambetova, y P. E. Strizhak. *Copper-cerium oxide catalysts supported on monoclinic zirconia: Structural features and catalytic behavior in preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen excess*. Applied Catalysis A: General, 365(2):159–164, 2009.
- [85] J. L. Ayastuy, A. Gurbani, M. P. González-Marcos, y M. A. Gutiérrez-Ortiz. *Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 35(3):1232–1244, 2010.
- [86] H. Zou, X. Dong, y W. Lin. *Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts*. Applied Surface Science, 253(5):2893–2898, 2006.
- [87] G. Avgouropoulos y T. Ioannides. *Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method*. Applied Catalysis A: General, 244(1):155 – 167, 2003.

- [88] M. Jobbágy, F. Mariño, B. Schönbrod, G. Baronetti, y M. Laborde. *Synthesis of copper-promoted CeO₂ catalysts*. Chemistry of Materials, 18(7):1945–1950, 2006.
- [89] D. Gamarra, G. Munuera, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, P. A. Midgley, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, y A. Martínez-Arias. *Structure-activity relationship in nanostructured copper-ceria-based preferential CO oxidation catalysts*. Journal of Physical Chemistry C, 111(29):11026–11038, 2007.
- [90] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, y G. Russo. *On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases*. Applied Catalysis A: General, 348(1):42–53, 2008.
- [91] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, y M. Lenarda. *CO preferential oxidation activity of CuO/CeO₂ supported on zirconium doped mesoporous MSU type silica*. Catalysis Letters, 129(3-4):323–330, 2009.
- [92] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, y G. Russo. *Kinetics of the preferential oxidation of CO over CuO/CeO₂ catalysts in H₂-rich gases*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 46(21):6793–6800, 2007.
- [93] A. Gómez-Cortés, Y. Márquez, J. Arenas-Alatorre, y G. Díaz. *Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts*. Catalysis Today, 133-135(1-4):743–749, 2008.
- [94] V. Araújo, J. Bellido, M. I. Bernardi, J. M. Assaf, y E. Assaf. *CuO-CeO₂ catalysts synthesized in one-step: Characterization and PROX performance*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(7):5498–5507, 2012.
- [95] X. Li, X.-Y. Quek, D. A. J. Michel Ligthart, M. Guo, Y. Zhang, C. Li, Q. Yang, y E. J. M. Hensen. *CO-PROX reactions on copper cerium oxide catalysts prepared by melt infiltration*. Applied Catalysis B: Environmental, 123-124:424–432, 2012.
- [96] M. Meng, Y. Liu, Z. Sun, L. Zhang, y X. Wang. *Synthesis of highly-dispersed CuO-CeO₂ catalyst through a chemisorption-hydrolysis route for CO preferential oxidation in H₂-rich stream*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(19):14133–14142, 2012.
- [97] H. Yen, Y. Seo, S. Kaliaguine, y F. Kleitz. *Tailored mesostructured copper/ceria catalysts with enhanced performance for preferential oxidation of CO at low temperature*. Angewandte Chemie - International Edition, 51(48):12032–12035, 2012.
- [98] K.-H. Chuang, K. Shih, C.-Y. Lu, y M.-Y. Wey. *Copper catalysts prepared via microwave-heated polyol process for preferential oxidation of CO in H₂-rich streams*. International Journal of Hydrogen Energy, 38(1):100–108, 2013.
- [99] Z. Wu, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, J. Ding, L. Huang, y J. Wang. *CO preferential oxidation in H₂-rich stream over a CuO/CeO₂ catalyst with high H₂O and CO₂ tolerance*. Fuel, 104:41–45, 2013.
- [100] D. Gamarra, A. L. Cámara, M. Monte, S. B. Rasmussen, L. E. Chinchilla, A. B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. C. Corberán, J. C. Conesa, y A. Martínez-Arias. *Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the ceo₂ support*. Applied Catalysis B: Environmental, 130-131:224–238, 2013.

- [101] F. Mariño, B. Schönbrod, M. Moreno, M. Jobbágy, G. Baronetti, y M. Laborde. *Co preferential oxidation over CuO-CeO₂ catalysts synthesized by the urea thermal decomposition method*. Catalysis Today, 133-135(1-4):735–742, 2008.
- [102] D. Gamarra, A. Hornés, Z. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, y A. Martínez-Arias. *Catalytic processes during preferential oxidation of CO in H₂-rich streams over catalysts based on copper-ceria*. Journal of Power Sources, 169(1):110–116, 2007.
- [103] C. S. Polster, H. Nair, y C. D. Baertsch. *Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H₂ rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst*. Journal of Catalysis, 266(2):308–319, 2009.
- [104] J. Han, H. J. Kim, S. Yoon, y H. Lee. *Shape effect of ceria in Cu/ceria catalysts for preferential CO oxidation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 335(1-2):82–88, 2011.
- [105] H. C. Lee y D. H. Kim. *Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO-CeO₂ catalyst in h₂ mixtures with CO₂ and H₂O*. Catalysis Today, 132(1-4):109–116, 2008.
- [106] M. Moreno, G. T. Baronetti, M. A. Laborde, y F. J. Mariño. *Kinetics of preferential CO oxidation in H₂ excess (CO-PROX) over CuO/CeO₂ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 33(13):3538–3542, 2008.
- [107] G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, y T. Ioannides. *PROX reaction over CuO-CeO₂ catalyst with reformat gas containing methanol*. Catalysis Communications, 9(7):1656 – 1660, 2008.
- [108] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, y A. Martínez-Arias. *Selective CO oxidation in excess H₂ over copper-ceria catalysts: Identification of active entities/species*. Journal of the American Chemical Society, 129(40):12064–12065, 2007.
- [109] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, y C. Belver. *Spectroscopic study on the nature of active entities in copper-ceria CO-PROX catalysts*. Topics in Catalysis, 52(10):1425–1432, 2009.
- [110] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, P. Bera, Z. Koppány, y Z. Schay. *Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts*. Catalysis Today, 143(3-4):211–217, 2009.
- [111] R. Kydd, D. Ferri, P. Hug, J. Scott, W. Teoh, y R. Amal. *Temperature-induced evolution of reaction sites and mechanisms during preferential oxidation of co*. Journal of Catalysis, 277(1):64–71, 2011.
- [112] A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, G. Munuera, y D. Gamarra. *Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream*. Applied Catalysis B: Environmental, 65(3-4):207–216, 2006.
- [113] D. Gamarra y A. Martínez-Arias. *Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂ : Operando-drifts analysis of deactivating effect of CO₂ and H₂O*. Journal of Catalysis, 263(1):189–195, 2009.
- [114] D. H. Kim y J. E. Cha. *A CuO-CeO₂ mixed-oxide catalyst for CO clean-up by selective oxidation in hydrogen-rich mixtures*. Catalysis Letters, 86(1-3):107–112, 2003.

- [115] P. G. Harrison, I. K. Ball, W. Azelee, W. Daniell, y D. Goldfarb. *Nature and surface redox properties of copper(II)-promoted cerium(IV) oxide CO-oxidation catalysts*. Chemistry of Materials, 12(12):3715–3725, 2000.
- [116] Z. Liu, R. Zhou, y X. Zheng. *Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 267(1-2):137–142, 2007.
- [117] C. R. Jung, A. Kundu, S. W. Nam, y H.-I. Lee. *Selective oxidation of carbon monoxide over CuO-CeO₂ catalyst: Effect of hydrothermal treatment*. Applied Catalysis B: Environmental, 84(3-4):426–432, 2008.
- [118] D. Gamarra, M. Fernández-García, C. Belver, y A. Martínez-Arias. *Operando DRIFTS and XANES study of deactivating effect of CO₂ on a Ce_{0,8}Cu_{0,2}O₂ CO-PROX catalyst*. Journal of Physical Chemistry C, 114(43):18576–18582, 2010.
- [119] J. Li, P. Zhu, y R. Zhou. *Effect of the preparation method on the performance of CuO-MnO_x-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in H₂-rich streams*. Journal of Power Sources, 196(22):9590–9598, 2011.
- [120] E.-Y. Ko, E. D. Park, K. W. Seo, H. C. Lee, D. Lee, y S. Kim. *A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen*. Catalysis Today, 116(3):377–383, 2006.
- [121] Z. Liu, R. Zhou, y X. Zheng. *Influence of preparation methods on CuO-CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in excess hydrogen*. Journal of Natural Gas Chemistry, 17(2):125–129, 2008.
- [122] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda, P. Riello, R. Frattini, M. D. V. M. de Yuso, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, F. Ternero, A. Caballero, y J. P. Holgado. *Effect of thermal treatments on the catalytic behaviour in the CO preferential oxidation of a CuO-CeO₂-ZrO₂ catalyst with a flower-like morphology*. Applied Catalysis B: Environmental, 102(3-4):627–637, 2011.
- [123] J. Li, Y. Han, Y. Zhu, y R. Zhou. *Purification of hydrogen from carbon monoxide for fuel cell application over modified mesoporous CuO-CeO₂ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 108-109:72–80, 2011.
- [124] D.-H. Tsai y T.-J. Huang. *Activity behavior of samaria-doped ceria-supported copper oxide catalyst and effect of heat treatments of support on carbon monoxide oxidation*. Applied Catalysis A: General, 223(1-2):1–9, 2002.
- [125] E. Moretti, M. Lenarda, P. Riello, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, A. Reyes-Carmona, A. Jiménez-López, y E. Rodríguez-Castellón. *Influence of synthesis parameters on the performance of CeO₂-CuO and CeO₂-ZrO₂-CuO systems in the catalytic oxidation of CO in excess of hydrogen*. Applied Catalysis B: Environmental, 129:556–565, 2013.
- [126] C. R. Jung, J. Han, S. W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, y H.-I. Lee. *Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: Effect of calcination temperature*. Catalysis Today, 93-95:183–190, 2004.
- [127] S. Y. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, y A. D. Zolotarenko. *Li-N-H system - reversible accumulator and store of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(9):7565–7578, 2012.

- [128] C. Carbonell-Coronado, F. De Soto, C. Cazorla, J. Boronat, y M. C. Gordillo. *H₂ physisorbed on graphane*. Journal of Low Temperature Physics, 171(5-6):619–625, 2013.
- [129] A. Balbay y Ö. Şahin. *Hydrogen production from sodium borohydride in boric acid-water mixtures*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 36(11):1166–1174, 2014.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Preparación de catalizadores

2.1.1. Métodos

Existen diversos métodos que permiten preparar materiales con cierta actividad catalítica en diversas reacciones. Dados los objetivos del presente trabajo, a continuación se describirán únicamente algunos métodos útiles en la preparación de óxidos metálicos o de tierras raras así como de metales u óxidos soportados, que son objeto de estudio en la presente Tesis. Estos métodos han sido en general seleccionados con el objetivo de alcanzar un mayor control del tamaño y la estructura de los mismos. En este sentido, se describen fundamentalmente los pasos útiles a llevar a cabo durante la preparación.

PRECIPITACIÓN Y COPRECIPITACIÓN

La manera, quizás, más básica de preparar catalizadores es la precipitación. Para ello se parte de disoluciones acuosas de uno o más precursores (comúnmente nitratos metálicos) y se provoca la precipitación de sus óxidos o hidróxidos con una base (generalmente algún hidróxido alcalino). Tras lo que se debe decantar, filtrar y secar el precipitado. En función del estado químico deseado puede ser necesaria la posterior oxidación o reducción del sólido obtenido mediante tratamiento térmico bajo la atmósfera correspondiente y que tiene como objetivo la descomposición de los precursores hasta alcanzar el estado deseado del material.

Las características finales dependerán de las condiciones en las que se realiza la precipitación así como los otros pasos de la preparación. En relación al paso de precipitación, la presencia de determinados iones (fosfatos, sulfatos) puede provocar la formación de fases y morfologías no deseadas además de dificultar la descomposición de los precursores. En este sentido, resulta en general más conveniente el uso de nitratos o carbonatos que pueden ser eliminados más fácilmente mediante descomposición térmica. Por otra parte, el tamaño de partícula puede reducirse al aumentar la concentración (sobresaturando la disolución), puesto que se aumenta la velocidad de nucleación sobre el crecimiento. Otros parámetros de los experimentos también influirán en el resultado: pH [1], temperatura [2], el tipo de disolvente empleado [3], etc. Incluso la presencia de moléculas orgánicas puede modificar la estructura porosa de los precipitados [4].

SÍNTESIS HIDROTHERMAL [5]

Como el nombre indica, el método consiste en la formación del catalizador mediante el calentamiento del o de los precursores en agua y generalmente a alta presión. La idea del proceso es la misma que en el anterior: a partir de una disolución del precursor metálico se provoca la precipitación del mismo con una base. Sin embargo, el tratamiento térmico y el empleo de alta presión de síntesis permite formar estructuras que no se obtendrían de otra manera, consiguiendo algunos de los siguientes efectos: crecimiento de las partículas o del cristal, formación de fases cristalinas a partir de sólidos amorfos, cambios en la estructura cristalina, etc. En función de las condiciones en las que se realiza la síntesis pueden escogerse características del catalizador tales como tamaño de partícula, superficie específica, tipo de caras expuestas, etc. Habitualmente se hace uso de autoclaves (lo que permite alcanzar presiones apreciablemente superiores a la ambiental cuando se evapora el agua al aumentar la temperatura del tratamiento) para hacer tratamientos entre 100 y 300 °C.

MÉTODO DE MICROEMULSIONES

Este método también está basado en la precipitación del catalizador a partir de disoluciones precursoras. Sin embargo, a diferencia de la precipitación simple, en este caso se emplea una mezcla de disolventes inmiscibles que proporciona características especiales al entorno de reacción, lo que permite obtener resultados diferentes respecto a emplear un único disolvente.

Una microemulsión es una mezcla, termodinámicamente estable y ópticamente transparente de dos líquidos inmiscibles (generalmente agua y un líquido orgánico, denominado aceite) gracias a la acción de un surfactante^I y un cosurfactante. La estructura de las mismas fue descrita por Lawrence en 1937 para aquéllas en las que la fase principal es agua [6] y por Schulman en 1943 para aquéllas en las que la fase principal es un disolvente orgánico no polar [7] y confirmada mediante análisis de rayos X [8, 9] y microscopía electrónica [10, 11]. Fue Schulman quién acuñó el término (en la década de los cincuenta [10]) denominando inversa a la compuesta mayoritariamente por aceite.

Surfactante y cosurfactante son moléculas anfipáticas^{II} que se sitúan en la interfase entre ambos líquidos, y permiten la formación de gotas (submicroscópicas) del componente minoritario en el interior del mayoritario al reducir la tensión interfacial entre los mismos a valores extremadamente bajos ($10^{-6} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ [12]. El primero es generalmente un jabón (un éster de un ácido graso de cadena larga) disociado por el exceso de agua. El segundo un compuesto polar de relativamente poco tamaño (habitualmente un alcohol con de tres a cinco átomos de carbono por molécula). Ambos se sitúan de forma alterna formando una corteza esférica en la que las partes polares se sitúan a un lado (interactuando con el agua) y las partes apolares se sitúan al otro (interactuando con el aceite). El cosurfactante elimina la repulsión entre los pares iónicos del jabón y estabilizando las micelas. En función de su carácter hidrofílico (o lipofílico) disminuye (o aumenta) la rigidez y el espesor de las cortezas de las micelas e incrementa (o reduce) la coalescencia [13]. También impide la formación de fases cristalinas y reduce la tensión interfacial entre el agua y el aceite [14]. El tamaño de las micelas formadas se encuentra entre diez y mil angstroms en función de la naturaleza de los componentes y sus proporciones relativas [12, 15, 16].

Al modificar las proporciones de agua y aceite de una microemulsión ya formada, para ambos tipos (inversa o directa) tiene lugar el mismo proceso (muy similar al que ocurre al enfriar una disolución saturada de jabón en agua [17]): inicialmente, al ir aumentando la concentración del componente minoritario, aumenta el tamaño de las micelas provocando el enturbiamiento de la mezcla (pues alcanzan tamaño suficiente como para desviar la luz); a continuación el exceso de componente minoritario conduce a un aumento de la viscosidad cuando las micelas, ya crecidas, comienzan a interaccionar unas con otras; finalmente se produce la transformación de la mezcla en una emulsión macroscópica (la densidad, viscosidad, dureza y demás propiedades dependen de los componentes) [7].

Las características de las microemulsiones han permitido emplearlas en multitud de aplicaciones [12, 15]: extracción de líquidos (en sistemas líquido-líquido o líquido-sólido) para mejorar los procesos tanto cuantitativamente como cualitativamente (en presencia de contaminantes), diseño de lubricantes con mejores propiedades (la mayor cantidad de agua que puede retener la microemulsión aumenta la capacidad calorífica y las micelas permiten encerrar agentes oxidantes que puedan corroer el sistema, de metal, que pretende lubricarse), en cosmética y farmacéutica ha sido posible crear fórmulas baratas, sencillas, homogéneas, estables (tanto estructural como químicamente) en el tiempo, como aditivo en detergentes que mejora el lavado y en procesos de teñido de fibras, etc. Sin embargo, el mayor interés que suponen las microemulsiones para el presente trabajo es servir de medio para todo tipo de reacciones químicas [12, 15, 18], que pueden ser controladas y mejoradas en función de los componentes

^ISurfactante proviene del inglés *surfactant*, *surface active agent* (agente activo de superficie).

^{II}Moléculas que tienen una parte polar (hidrofílica) y una parte apolar (hidrofóbica).

de la microemulsión y el tamaño de las micelas (favoreciendo o impidiendo el encuentro entre especies polares y apolares de forma muy distinta a como tendrían lugar en medios exclusivamente acuosos u orgánicos): electroquímicas, fotoquímicas, ácido-base, bioquímicas, polimerizaciones, etc. Entre las que es especialmente útil la preparación de nanopartículas [15,19]. Resultando particularmente interesante para la síntesis de catalizadores ya que, en principio, podría permitir un control del tamaño [20] y estructura de los mismos [21] en condiciones de alta homogeneidad composicional, lo que permite aumentar la funcionalidad catalítica de los productos obtenidos.

Para el preparado de nanopartículas de óxidos en la presente Tesis se emplean, en general, dos microemulsiones inversas con la misma composición en sus componentes principales pero en las que las fases acuosas contienen reactivos distintos. Al mezclarse las dos microemulsiones, las fases acuosas de las mismas interactúan provocando la precipitación de los productos de reacción. El tamaño de las micelas influye en el tamaño de los núcleos, pero no en el tamaño final de las partículas, que está básicamente controlado por el surfactante, que impide a los núcleos crecer muy deprisa y aglomerarse, manteniendo la distribución de tamaño homogénea y estrecha [22]. Aumentar la proporción entre el agua y el surfactante también aumenta el tamaño final de las partículas [23], así como incrementar el tamaño del componente orgánico empleado [24]. Aunque la nucleación inicial está controlada por la concentración de reactivos en las micelas, ésta no determina el tamaño final de las partículas pues el crecimiento se ve limitado por el tamaño de las gotas y de la concentración de surfactante.

IMPREGNACIÓN [5, 25]

Para añadir uno o más componentes activos sobre un soporte puede hacerse uso de varios métodos de impregnación. El más sencillo consiste en preparar una solución del precursor del material que desea añadirse y sumergir el soporte en la misma. Cuando existe una adsorción suficiente del componente activo se filtra el catalizador desechando la solución; mientras que cuando la adsorción es insuficiente se reduce el líquido (más o menos hasta la sequedad) por evaporación a temperatura controlada. Este proceso conlleva algunas desventajas (como son el exceso de residuos y la mala distribución del componente activo) que pueden evitarse mediante el denominado impregnación a humedad incipiente. En este segundo caso el volumen de disolución que contiene el elemento activo añadido sobre el soporte seco es mínimo: suficiente como para darle cierta viscosidad al sólido pero sin llegar a obtener un líquido sobrenadante sobre el soporte sólido. De esta manera se mejora la distribución y la dispersión del componente activo impregnado. Finalmente puede realizarse la impregnación sometiendo el soporte a vacío para eliminar todo el aire contenido en los poros del mismo y añadiendo después (aún bajo vacío) un volumen de disolución igual al volumen de los poros del mismo. Entre los tres, la impregnación a humedad incipiente es el más útil, al no ser tan complejo como el último ni tan problemático como el primero.

SECADO, CALCINACIÓN, ACTIVACIÓN Y FORMADO [5]

La mayoría de los protocolos de preparación incluyen solventes que deben ser retirados. El proceso es sencillo cuando el catalizador es un sólido cristalino pero puede suponer un problema cuando el catalizador es un hidrogel o una floculación (eliminar el disolvente contenido en los poros puede provocar el colapso de los mismos). En el segundo caso el secado se lleva a cabo en dos pasos: primero se retira el disolvente situado en el exterior (puede suponer hasta el 90 % en peso) formando un xerogel y, posteriormente, se calcina a alta temperatura (entre 300 y 800 °C), bien bajo aire, bien bajo una mezcla sintética, para eliminar los restos retenidos en los poros del catalizador. El proceso de calcinación permite, además, la descomposición de los precursores (carbonatos o nitratos) y la

formación de enlaces entre el soporte y el componente activo. Dependiendo de la temperatura (≥ 250 °C [26]) es posible eliminar o disminuir los grupos hidroxilo presentes en la superficie, aunque la exposición al ambiente puede provocar la reaparición de adsorbatos.

Posteriormente (especialmente en los procesos industriales) se le da una forma macroscópica al catalizador en función de las necesidades posteriores: pastillas, esferas, etc. Esto puede realizarse por métodos mecánicos: compresión, granulación, extrusión, etc.

En función del método de preparación y el objetivo del catalizador puede ser necesario la activación o funcionalización del mismo: reduciendo el óxido metálico obtenido a metal, por ejemplo.

2.1.2. Procedimiento experimental

Los catalizadores empleados en el presente trabajo fueron preparados según los procedimientos descritos a continuación y siguiendo trabajos previos del grupo, en los que se describen los principales detalles [27,28]. En primer lugar se sintetizaron los soportes de óxido de cerio sobre los que, más tarde, se añadiría el óxido de cobre.

Para la preparación de los soportes de óxido de cerio se emplearon dos métodos: el de microemulsiones para la obtención de nanopoliedros y el hidrotérmico para la obtención de nanovarillas y nanocubos. La adición de óxido de cobre se realizó, en todos los casos, mediante el método de impregnación a humectación incipiente seguido de la descomposición térmica requerida.

PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DEL SOPORTE POR EL MÉTODO DE MICROEMULSIONES

- Preparación de las microemulsiones salina y básica. Se prepara inicialmente la disolución acuosa de nitrato de cerio (para la microemulsión de la sal; generalmente 0,25 M) o hidróxido de tetrametilamonio (para la microemulsión de la base; a concentración 4 veces superior a la de la sal de cerio al objeto de garantizar la precipitación cuantitativa). Se preparan a continuación dos microemulsiones idénticas con las dos disoluciones acuosas añadiendo el componente orgánico (n-heptano), el surfactante (TRITON X-100) y el cosurfactante (hexanol) en proporciones establecidas en trabajo previo del grupo [29].
- Mezcla de ambas microemulsiones y agitación durante veinticuatro horas que conduce a la precipitación del hidróxido metálico, confinado en las microgotas.
- Separación del sólido mediante centrifugación y decantación, seguido de lavado con metanol para minimizar los restos del disolvente orgánico.
- Secado del sólido a cien grados centígrados durante veinticuatro horas.
- Obtención del óxido metálico mediante la calcinación del sólido (en aire) a quinientos grados centígrados durante dos horas (rampa de calentamiento de dos grados centígrados por minuto) [30].

PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DEL SOPORTE POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO

- Preparación de la disolución acuosa disolviendo el nitrato de cerio (III) hexahidratado y el hidróxido sódico en agua desionizada (concentraciones finales de cerca de 0,05 M de cerio y 6 M de NaOH).

- Tratamiento hidrotérmico en autoclave consistente en el calentamiento de la mezcla durante veinticuatro horas a cien o ciento ochenta grados centígrados (para, respectivamente, la síntesis de nanovarillas o nanocubos de óxido de cerio).
- Separación del sólido mediante centrifugación y decantación, seguido de varios lavados con agua y etanol.
- Secado del sólido a sesenta grados centígrados durante veinticuatro horas.
- Tratamiento térmico final mediante calcinación del sólido (en aire) a 500 °C durante 2 h (rampa de calentamiento de dos grados centígrados por minuto) al objeto de descomponer posibles precursores o residuos generados durante la síntesis así como para unificar el tratamiento respecto al efectuado para el material análogo preparado por microemulsión.

INCORPORACIÓN DEL ÓXIDO DE COBRE SOBRE LOS SOPORTES POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE

- Preparación de la solución acuosa disolviendo la cantidad necesaria de nitrato de cobre (II) trihidratado en agua desionizada.
- Impregnación del soporte con la cantidad adecuada de solución salina (ausencia de líquido sobrenadante).
- Secado del sólido a cien grados centígrados durante veinticuatro horas.
- Obtención del óxido metálico mediante la calcinación del sólido (en aire) a quinientos grados centígrados durante dos horas (rampa de calentamiento de dos grados centígrados por minuto).

NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES

Para hacer referencia a los catalizadores durante el trabajo se ha escogido un método sencillo: en primer lugar dos letras indican el tipo de soporte (NS para la muestra de nanopoliedros, NR para la de nanovarillas, NC para la de nanocubos; correspondiendo respectivamente al nombre inglés: *nanospheres*^{III}, *nanorods* y *nanocubes*); en segundo lugar, “Cu” indica que es un catalizador que incluye cobre; y, por último, cuando el contenido de cobre no es el 1 % (peso de cobre respecto a peso total del catalizador; empleado como carga de referencia), se le añade como prefijo un número que indica el porcentaje de peso de cobre respecto al de catalizador (0.16 para el 0,16 %, 0.59 para el 0,59 %).

De esta forma, los soportes se nombran: NS, NR, NC; y los catalizadores: Cu-NS, Cu-NR, Cu-NC, 0.59Cu-NR, 0.16Cu-NC.

^{III}La geometría de las nanopartículas es, en realidad, más parecida a poliedros que a esferas, pero desde el principio se empleó *nanospheres* como descriptor por ser la forma común a la que más se parecen las correspondientes partículas al analizarlas mediante microscopía electrónica.

REACTIVOS EMPLEADOS Y COMPAÑÍA SUMINISTRADORA

Ce(NO ₃) ₄ · 6H ₂ O 99 %	SigmaAldrich [31]
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O 98-103 % (ensayo Iodom.)	Merck [32]
Hidróxido de tetrametilamonio 25 % en disolución acuosa (TMAH)	Alfa Aesar [33]
N-heptano 99 %	Scharlau [34]
Tritón X-100 SigmaUltra	SigmaAldrich [31]
1-Hexanol 98 %	SigmaAldrich [31]

2.2. Ensayos catalíticos

La utilidad de los catalizadores sintetizados para la reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono se determinó a través de un ensayo en el que se evaluaron la conversión de CO y la selectividad a CO₂. La conversión (X_{CO}) indicó la capacidad de cada una de las muestras para oxidar el monóxido de carbono; y se define como el porcentaje de flujo molar de CO saliente (F_{CO}^{sal}) respecto al entrante (F_{CO}^{ent}):

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}^{ent} - F_{CO}^{sal}}{F_{CO}^{ent}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

De manera similar puede definirse la fracción de oxígeno consumida (X_{O_2}):

$$X_{O_2} = \frac{F_{O_2}^{ent} - F_{O_2}^{sal}}{F_{O_2}^{ent}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Por otro lado, la selectividad (S_{CO_2}) indica el porcentaje de oxígeno consumido que se ha transformado en dióxido de carbono (y no en agua u otro producto); y se define como el porcentaje entre la conversión de CO y el producto de la conversión de oxígeno (ecuación 2.2) multiplicada por el factor de exceso de oxígeno introducido (que en este caso es 2,5)^{IV}:

$$S_{CO_2} = \frac{X_{CO}}{2,5 \cdot X_{O_2}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

La actividad de cada catalizador fue evaluada en reactores tubulares de vidrio o cuarzo (de 10 mm de diámetro interno) tras la calcinación *in situ* del mismo a 500 °C en oxígeno diluido en Ar (20 %). El ensayo se realizó a presión atmosférica con una mezcla de reacción (preparada con controladores de flujo másico) con un 1 % de CO, un 1,25 % de O₂ y un 50 % de H₂ (equilibrando con He); una velocidad de 500 cm³ · min⁻¹ · g⁻¹ (correspondiendo a una velocidad espacial de alrededor de 40.000 h⁻¹ GHSV^V) y empleando una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 300 °C. En todos los casos los gases tenían una pureza mayor de 99,9 % y se analizaron tanto a la entrada como a la salida con un espectrómetro Perkin-Elmer FTIR modelo 1725X empleando una celda de gases "minicell" de Infrared Analysis Inc. de unos 120 mL de volumen interno y que contiene espejos de oro dispuestos para conseguir un camino óptico de 2,4 m en su interior y así maximizar la interacción del haz con el gas; así como un espectrómetro de masas OmniStar GSD 301 de Pfeiffer Vacuum.

^{IV} La relación entre la cantidad de oxígeno introducida y la estequiométricamente necesaria para que tenga lugar un 100 % de la conversión en estos ensayos fue de dos veces y media al introducirse: 2,5 moles por mol necesario.

^V Gas hourly space velocity, velocidad espacial de gas por hora.

2.3. Caracterización y Análisis

Se denomina caracterización al método que permite describir la estructura de un material. Entendiendo estructura como el conjunto de toda la información relativa a los elementos que lo constituyen, así como la distribución y la disposición que adoptan dichos elementos. La caracterización de materiales, catalizadores en el presente trabajo, permite conocer más profundamente el sistema y, al relacionar la estructura con las propiedades observadas (estudiadas), identificar patrones de comportamiento. Que, a su vez, permiten prever el comportamiento de sistemas similares (ya sea por su estructura, composición o una mezcla de ambas). Y, por tanto, conjeturar qué características debe tener un material para poder mejorar sus propiedades.

A pesar de la baja cantidad de átomos situados en la superficie de un sólido (respecto al total que lo compone^{VI}) ésta ocasiona una discontinuidad en las propiedades físicas y químicas de los materiales que determina las características de muchos procesos [35]. Ejemplos de estos son el rozamiento y desgaste entre sólidos, la oxidación o reducción del sólido en contacto con líquidos o gases y la modificación de reacciones que tienen lugar próximas a la superficie (entre las que se encuentran los procesos catalíticos). Así mismo, la superficie es de especial importancia en otros muchos campos como en biotecnología (por ejemplo, en análisis de compatibilidad de implantes, etc.), nanotecnología (la reducción del volumen de las nanopartículas con consiguiente aumento de la relación superficie/volumen proporciona nuevas propiedades a los materiales), etc.

Dadas las características de las superficies es imprescindible que los métodos con los que vayan a analizarse cuenten con gran sensibilidad (dada la baja cantidad de átomos expuestos) y selectividad (que permita distinguirlos de los átomos internos e identificar diferentes elementos presentes).

Y la mejor manera de obtener una alta sensibilidad superficial es no ser capaz de obtener información del resto del material en cuestión. Existen varios métodos comunes para ello. Por un lado puede emplearse la adsorción de moléculas sonda sobre la superficie del material y, a través de la interacción con el material (por ejemplo, midiendo el volumen adsorbido o la radiación que absorben estas cuando están adsorbidas) determinar propiedades específicas del mismo. Por otra parte, puede emplearse radiación electromagnética para provocar la emisión de electrones (pudiendo registrar así la energía de los mismos, que será diferente en cada sistema). La utilidad de los fotoelectrones como portadores de información radica en que su generación depende exclusivamente del sistema estudiado (no es preciso el empleo de materiales adicionales) y, además, cuenta con la posibilidad de ajustar el espesor estudiado. Aunque todos los átomos de un material emitiesen electrones como respuesta a un estímulo externo, únicamente los más superficiales serían detectados. Esto se debe a que los electrones pierden energía (y por tanto velocidad) mediante choques inelásticos a medida que avanzan a través de un material (como por ejemplo, el que los emite). Además, al ser su masa relativamente baja, su trayectoria es fácilmente desviable por núcleos próximos: lo que disminuye su capacidad de escapar del material. El recorrido libre medio inelástico es una medida de la capacidad de un electrón de atravesar un material. Éste es una función directa respecto a la energía cinética del electrón (por encima de 100 eV, entre 50 y 100 eV hay un mínimo en la profundidad de escape) e inversa respecto a la densidad del medio; y puede calcularse (para energías cinéticas superiores a 50 eV) con las ecuaciones de Tanuma, Powell y Penn (TPP-2M) [36–38] (incluidas en el programa NIST IMFP SRD 17 [39]):

$$\lambda = \left(\frac{\hbar \cdot \mathbf{k}}{m} \right) \left[\frac{\hbar}{2 \cdot |M_I(\mathbf{k})|} \right] \quad (2.4)$$

^{VI}Si se considera un cubo de 10 nm de lado de un metal de transición, como cobre, el cubo contendrá $5,9 \cdot 10^4$ átomos. De los cuales, tan sólo $1,5 \cdot 10^3$ se encontrarán en la superficie. Lo que equivale a 1 de cada 10^7 , uno de cada cuarenta.

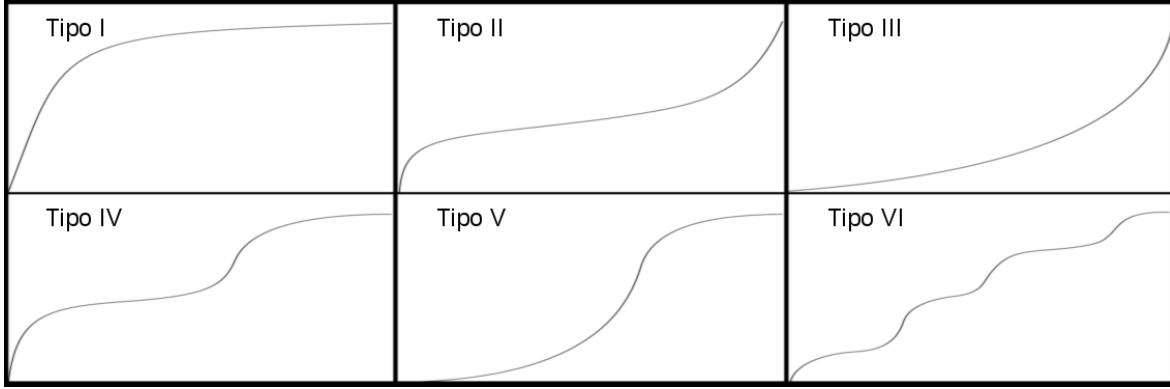


Figura 2.1: Isotermas de adsorción en las que está representada la cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie en función del cociente entre la presión actual de adsorbato y la presión de saturación (P/P_0), que toma valores entre 0 y 1.

Donde $\hbar \cdot \mathbf{k}/m$ es la velocidad del electrón y $2 \cdot |M_I(\mathbf{k})|$ su vida media inversa (ancho de línea intrínseco), el cuál puede calcularse para bajas energías cinéticas de los electrones (10-300 eV) con el algoritmo completo de Penn (FPA, *full Penn algorithm*) o con el algoritmo sencillo (SPA, *single Penn algorithm*) para energías cinéticas mayores [40].

En la práctica, la mayoría de los electrones provienen de átomos situados a un máximo de unos pocos nanómetros de la superficie del material. Para el caso de electrones con una energía cinética de 150 eV el 95 % provendrán de una profundidad de, como máximo 14 Å en el caso de electrones atravesando CeO_2 y 16 Å en el caso de electrones atravesando CuO^{VII} .

2.3.1. Determinación del área superficial y del tamaño, forma y volumen de poro [5,42]

El área superficial de un sólido puede determinarse a partir del volumen de gas que adsorbe en su superficie a una presión y temperatura dadas. En la práctica se registra la isoterma de adsorción determinando el volumen adsorbido para la presión de gas en el equilibrio. Experimentalmente, se ajustan a una de las seis formas representadas en la figura 2.1. Las isotermas de tipo I corresponden a adsorción en materiales microporosos y las de tipo II a adsorciones multicapa en materiales no porosos o macroporosos. Las de tipo III y V indican que no llega a formarse una monocapa de adsorbente (en su lugar, las moléculas de gas se unen a otras moléculas de gas en lugar de a la superficie del sólido). La de tipo IV corresponde a adsorciones en sólidos mesoporosos (inicialmente se forma una monocapa y posteriormente se llenan los poros) y la de tipo VI a la adsorción multicapa en sólidos de superficie uniforme no porosa.

Las ecuaciones de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [43] son la generalización de la ecuación de Langmuir y permiten describir la adsorción multicapa:

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot (p/p^0)}{[1 - (p/p^0)] \cdot [1 + (C - 1)(p/p^0)]} \quad (2.5)$$

^{VII}Según Watts y Wolstenholme [35], el 95 % de los electrones vendrán de un espesor igual a tres veces el recorrido medio inelástico, que es 4,68 y 5,16 Å para el CeO_2 y el CuO , respectivamente. Recorridos basados en las secciones eficaces para cada proceso, ámbos parámetros calculados con las herramientas del NIST: IMFP SRD 71 [39] y EESCS SRD 64 [41].

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot (p/p^0)}{1 - (p/p^0)} \cdot \frac{1 - (N+1)(p/p^0)^N + N(p/p^0)^{N+1}}{1 + (C-1)(p/p^0)^N - C(p/p^0)^{N+1}} \quad (2.6)$$

Donde V es el volumen adsorbido del gas empleado, V_m el volumen adsorbido para formar una monocapa (constante), p es la presión, p^0 es la presión de saturación, C es una constante relacionada con el calor de adsorción y N es una constante interpretable como el número máximo de capas que pueden formarse. La primera (ecuación 2.5) es aplicable a materiales no porosos y la segunda (ecuación 2.6) materiales porosos (con un límite en el número de capas que pueden formarse); si en esta última se considera que el número de capas máximas tiende a infinito el resultado es la primera ecuación.

El modelo permite estimar el área específica a partir de la determinación experimental de la cantidad de adsorbato por metro cuadrado y de la adopción de un valor estándar para el número de moléculas por monocapa.

Mediante la adsorción del gas también puede estimarse el volumen y la distribución del tamaño de poro. Los ciclos de histéresis (adsorción-desorción) dan una idea de la forma del mismo [44].

La superficie específica de las muestras (área BET) se analizó con un equipo Micromeritics ASAP 2010 por adsorción de N_2 a 77 K tras desgasificación de las muestras a 140 °C.

2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión [45–48]

Los microscopios electrónicos permiten la ampliación de imágenes con resoluciones mucho mayores a los microscopios ópticos: desde 50 hasta 0,5 Å [49]. La principal diferencia con los segundos es la utilización de electrones en lugar de fotones. Así, en los microscopios electrónicos, un haz de electrones es dirigido a una muestra, su dispersión sobre ella es amplificada y posteriormente dirigida a una pantalla fluorescente. Al detectar la luz emitida por la pantalla puede obtenerse una imagen (macroscópica) que corresponde con la estructura nanométrica de la muestra. Existen dos tipos de microscopías electrónicas: de barrido (SEM, *scanning electronic microscopy*) y de transmisión (TEM, *transmission electronic microscopy*). En la primera se registra la morfología externa de la muestra mientras que en la segunda proporciona información sobre la estructura interna. Dado que los electrones deben atravesar la muestra, la microscopía de transmisión requiere que esta tenga un grosor limitado según el modo de operación y de la interacción entre los electrones y la muestra: de 5 a 500 nm según el detector empleado (usado para estudiar macromoléculas orgánicas, virus, etc.); menor a 1nm en microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*high resolution TEM*, HRTEM), empleado para el estudio de materiales nanoestructurados.

Como principal característica que diferencia a la microscopía electrónica y a otras técnicas asociadas (XEDS^{VIII}, EELS^{IX}, PEEM^X; así como las otras microscopías: de rayos X, de efecto túnel y de fuerza atómica) del resto de técnicas de caracterización es que la información que proporcionan es local (del orden de 10 nm, o menor) mientras que el resto proporciona datos medios de toda la muestra. El poder obtener detalles de otra forma inaccesibles es también una desventaja pues los datos obtenidos por esta técnica no son realmente representativos de toda la muestra, si bien el registro y análisis de múltiples imágenes permite alcanzar cierto rigor estadístico y por tanto información sobre las propiedades generales de la misma.

Actualmente existen equipos capaces de operar en modo STEM (*scanning transmission electronic microscopy*, microscopía electrónica de transmisión con barrido) que permite variar la zona de la muestra analizada en transmisión. En función del detector empleado pueden obtenerse tres tipos de imágenes: campo claro (*bright field*, BF), campo oscuro anular (*annular dark field*, ADF) e imágenes de

^{VIII} *X-ray energy-dispersive spectroscopy*, espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

^{IX} *Electron energy loss spectroscopy*, espectroscopía de pérdida de energía de electrones.

^X *Photoemission electron microscopy*, microscopía electrónica de fotoemisión

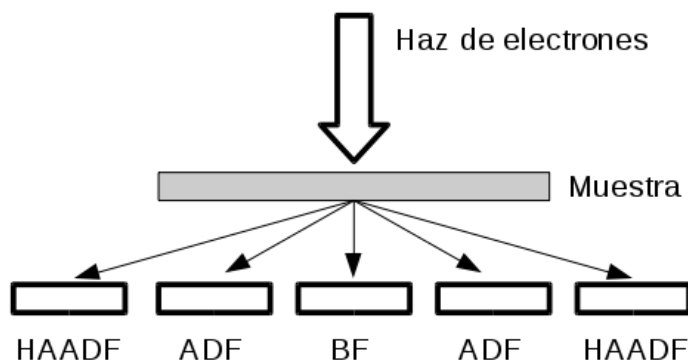


Figura 2.2: Formación de las imágenes en STEM en función del ángulos de dispersión de los electrones y el detector empleado.

contraste Z (*high-angle annular-dark-field*, HAADF, campo oscuro anular de alto ángulo). Las primeras son creadas por los electrones difractados cerca del eje óptico (a bajos ángulos) o no difractadas en absoluto, las segundas por los electrones difractados a ángulos varias veces superiores al ángulo de convergencia del rayo incidente (10-100 mrad) y las de contraste Z estarían creadas por los electrones difractados a muy altos ángulos (a más de 50 mrad) provocados por la dispersión de Rutherford, como se esquematiza en la figura 2.2.

Al disponer los equipos de la capacidad de concentrar de forma controlada un haz de electrones es posible emplearlos para analizar las muestras mediante técnicas espectroscópicas, como son la XEDS y la EELS. Estas dos permiten identificar los elementos presentes en el punto enfocado: la primera a través de la excitación de electrones de niveles internos y la posterior relajación del átomo emitiendo radiación X; y la segunda al determinar la (pérdida de) energía de los electrones del haz tras interaccionar (inelásticamente) con los átomos. Tanto la radiación X emitida como la energía perdida por los electrones son características de los elementos con los que interaccionaron los electrones; desde el punto de vista de la utilidad la XEDS sólo puede emplearse en átomos pesados ($L > 12$)^{XI} mientras que la EELS es igual de útil identificando átomos ligeros, y permite, además, diferenciar estados atómicos al tener una mayor resolución (aunque requiere de una instrumentación más compleja).

Para el análisis, se depositó una muestra de cada soporte de CeO_2 sobre una rejilla de molibdeno (agregando a la misma una dispersión del sólido correspondiente en etanol con una pipeta Pasteur y dejando secar antes de la medida) soportado sobre una lamina de carbono perforado. El análisis HREM (incluyendo imágenes HAADF y el espectro XED) se registró con un equipo JEOL2010F operando a 200 kV equipado con un espectrómetro GIF2000 para EELS y un espectrómetro Oxford INCA Energy 2000 system para XEDS; y fue realizado en modo STEM con un tamaño de sonda de 1 y 05 nm, para EELS y XEDS respectivamente.

2.3.3. Espectroscopía Raman [50]

La espectroscopía Raman consiste en la medida de la radiación dispersada por un sistema al ser expuesto a radiación monocromática de alta intensidad (producida por un láser). Parte de la cuál es reflejada elásticamente (dispersión Rayleigh) y parte se refleja inelásticamente (dispersión Raman). La segunda, de menor intensidad ($\sim 10^{-5}$ de la intensidad incidente), se divide en dos grupos en función

^{XI}H (L=1) y He (L=2) carecen de radiación X característica, los rayos X K de Li (L=3) tienen una energía muy baja, entre Be (L=4) y Ne (L=10) los rayos X pueden ser detectados pero no sólo son de baja energía y sujetas a una fuerte absorción, sino que, además, los electrones que provocan los rayos X son los de valencia que, al participar en enlaces químicos hace que la energía de los rayos varíe en cada compuesto.

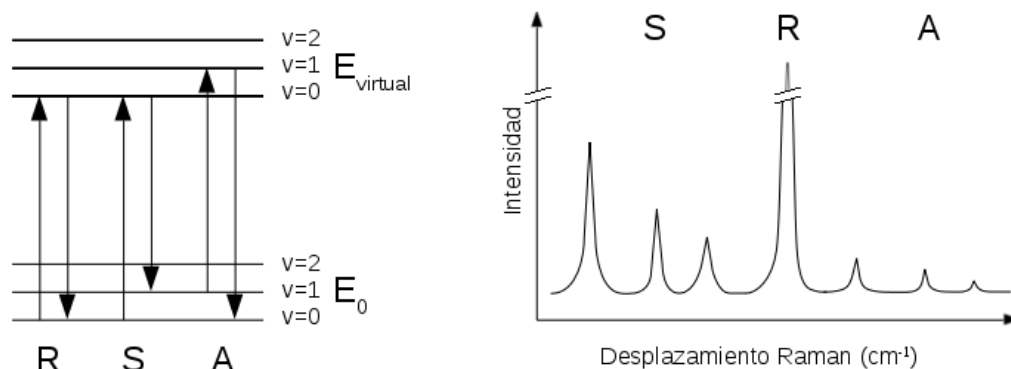


Figura 2.3: Posibles transiciones (izquierda) y espectro Raman para una molécula diatómica (derecha). R, S y A indican Rayleigh, Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Las transiciones Stokes tienen lugar al terminar en un estado vibracional mayor y, por tanto, emitiendo una energía menor; mientras que las transiciones anti-Stokes parten de estados vibrationales excitados que, al tener una población menor, generan señales de menor intensidad.

de si la energía es mayor (anti-Stokes) o menor (Stokes) que la de excitación. La actividad en Raman sólo tiene lugar para vibraciones del sistema que inducen un cambio en la polarizabilidad del sistema y la energía resultante es la de excitación más (o menos) la de un modo de vibración correspondiente. En la figura 2.3 se indican las posibles transiciones y el tipo de espectro esperable para una molécula diatómica.

Los espectros Raman fueron realizados a temperatura ambiente con un espectrómetro RFS-100 Ft-Raman de Bruker junto con un detector de estado sólido de germanio. Como fuente de excitación se empleó un láser de NdYAG (1.064 nm) con una potencia de 100 mW. Las muestras sólidas fueron analizadas sin tratamiento alguno, acumulando 100 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . El empleo de radiación infrarroja como excitación se debe a los problemas que surgen al emplear mayor energía: la absorción, por parte de los átomos de cobre de energía ultravioleta-visible [51] conduce al calentamiento del sistema (con la consiguiente expansión de la red, lo que provoca el desplazamiento a menores frecuencias del modo F2g del CeO_2 [52]) probablemente debido a la presencia de fenómenos no radiativos de desexcitación electrónica. Problema que ha sido mencionado anteriormente en otros sistemas [53].

2.3.4. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica [54, 55]

La resonancia paramagnética electrónica (EPR, *electronic paramagnetic resonance*) tiene lugar cuando un sistema absorbe radiación en la región de microondas en presencia de un campo magnético estático externo. El campo magnético rompe la degeneración del momento angular de los electrones desapareados (efecto Zeeman), espín arriba y espín abajo dejan de tener la misma energía y adquieren una igual a:

$$E_e = g_e \cdot \mu_\beta \cdot H_r \cdot S_r \quad (2.7)$$

Donde g_e es el factor giromagnético del electrón libre (que toma un valor de 2,002319 [56]), μ_β es el magnetón de Bohr (el momento $927,401 \cdot 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ [57]), H el campo magnético aplicado (en la dirección \mathbf{r}) y S_r la componente de espín en la dirección \mathbf{r} . Cuanto mayor sea la intensidad del campo aplicado mayor es la diferencia entre los niveles espín arriba y espín abajo y mayor será el requerimiento energético para que tenga lugar la transición entre ellos (figura 2.4).

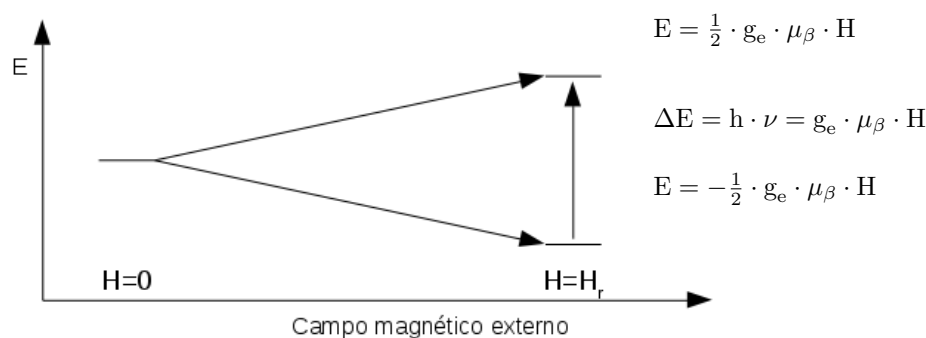


Figura 2.4: Efecto Zeeman y transiciones EPR en el caso de que el campo se aplique en la dirección del espín del electrón desapareado.

Si el momento angular del electrón tiene cierta contribución del momento angular orbital (consecuencia de la interacción espín-órbita) el valor de g se aleja g_e ; además, si existe un momento nuclear (I) en el centro paramagnético distinto de cero, tiene lugar la denominada interacción hiperfina que desdobra el espectro en $2 \cdot I + 1$ líneas equiespaciadas.

Habitualmente se registra la radiación absorbida al variar la intensidad del campo magnético aplicado, aunque en los espectros se representa, por la forma en que el espectrómetro típicamente detecta los cambios de absorción de la radiación de microondas, la primera derivada de la absorción respecto a la intensidad del campo. Del análisis se obtienen características del orbital que ocupa el electrón desapareado (y, por tanto, de la naturaleza y comportamiento de los centros paramagnéticos, de los ligandos del átomo al que pertenecen y de las interacciones entre ambos).

Para el registro de espectros EPR se empleó un espectrómetro EMX de Bruker, con una cavidad para alta temperatura (ER 4114 HT) y con otra (ER 4102 ST) para baja temperatura. Tras el tratamiento inicial bajo oxígeno (10 % en He) a 350 °C, las muestras fueron sometidas a vacío ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar) y posteriormente enfriadas a 196,15 °C (77 K) con nitrógeno líquido. Se empleó una frecuencia de resonancia de 9,41 GHz, con un módulo de 100 kHz y una amplitud de 4 G; registrando el espectro al variar el campo magnético aplicado entre 2.000 y 4.000 G. Para la estimación cuantitativa de especies se empleó sulfato de cobre como estándar.

2.3.5. Reducción a temperatura programada [58]

Los ensayos de reducción a temperatura programada (*temperature programmed reduction*, TPR) consisten en someter una muestra (oxidada previamente) a un gas reductor (como hidrógeno o monóxido de carbono) y medir la cantidad consumida a medida que se aumenta la temperatura del sistema (en el rango deseado y a una velocidad constante). De esta forma es posible determinar el grado de reducción de las muestras (el estado de oxidación medio), así como evaluar los parámetros cinéticos del proceso y la influencia de fases o aditivos en la reducibilidad. También pueden identificarse las distintas especies reducibles y la facilidad de reducción de cada una.

La reducción a temperatura programada se midió en un sistema de flujo. En torno a 40 mg de catalizador se situaron en el interior de un tubo de cuarzo con forma de U y se calcinaron durante una hora a 500 °C (empleando una rampa de calentamiento de $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) bajo un flujo de 5 % de O_2 en He a $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. La muestra fue posteriormente enfriada a temperatura ambiente, purgada con Ar y, una vez bajo la mezcla reductora (1 % de H_2 en Ar con un flujo de $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), calentada hasta 500 °C empleando una rampa de calentamiento de $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$. Durante el transcurso de los

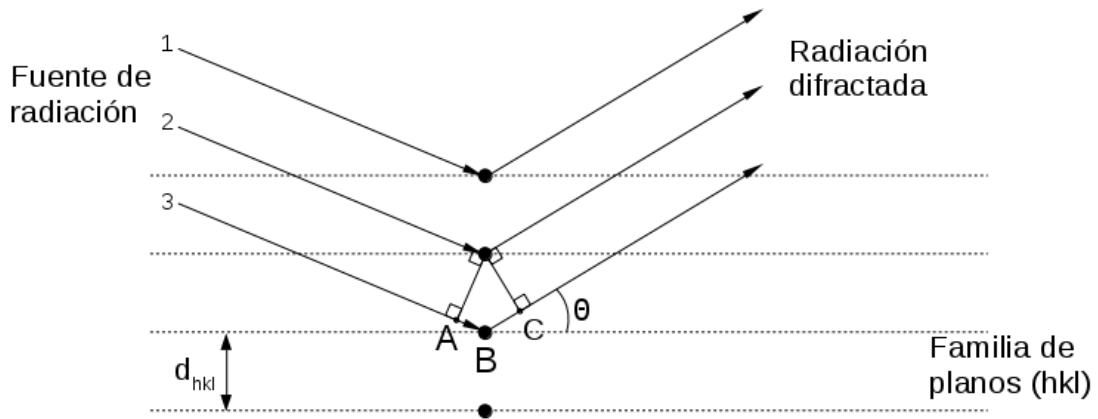


Figura 2.5: Esquema de difracción de un haz de rayos X por una familia de planos de un cristal. d_{hkl} es la distancia entre planos (hkl) y los puntos negros átomos de la red. Los puntos A B y C determinan el camino adicional que recorre un rayo (3) respecto a otro (2) y que debe ser un múltiplo de la longitud de onda para que se produzca una interferencia constructiva (ecuación 2.8). El tercer rayo recorre dos veces \overline{ABC} respecto al primero.

ensayos la evolución de los gases fueron se siguió mediante un detector de conductividad térmica y un espectrómetro de masas cuadrupolar Balzers PRISMA.

2.3.6. Difracción de rayos X [54, 59–61]

A través de la difracción de rayos X (*X-ray diffraction*, XRD) puede determinarse la estructura cristalina de un material sólido (obteniendo información relativa al tamaño y forma de celda unidad así como la naturaleza de los átomos y su posición en la celda). Mientras que para átomos aislados parte de la radiación electromagnética que incide sobre ellos es reflejada en todas direcciones, al considerar radiación de alta energía y sólidos cristalinos tridimensionales la radiación sólo se refleja en direcciones determinadas (difracta); consecuencia de la capacidad de los rayos X de atravesar la materia, que provoca la reflexión, no sólo en la superficie, sino también en cada una de las capas internas del sólido. Las direcciones de difracción son aquéllas en las que se produce la interacción constructiva entre las radiaciones reflejadas por cada uno de los planos del cristal (figura 2.5); para las que se cumple la condición (ley de Bragg):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \cos\theta \quad (2.8)$$

Donde n es un número entero, λ la longitud de onda de la radiación y θ el ángulo que forma el haz incidente con el plano cristalino considerado) que relaciona la longitud de onda y el ángulo de incidencia de la radiación con la distancia entre motivos del cristal. Cuando el sólido estudiado no es un cristal perfecto (por ejemplo, al estar formado por nanopartículas) tiene lugar el ensanchamiento de las señales; por el tamaño, la forma y la disposición de las partículas y superficies expuestas.

REPRESENTACIÓN DE WILLIAMSON-HALL (W-H)

Éste tipo de representación de datos obtenidos de la difracción es una de las varias formas que existen de evaluar la cristalinidad de un sistema en base al espectro de difracción de rayos X. Que, respecto al resto de posibles métodos, tiene la característica de emplear todas las señales del

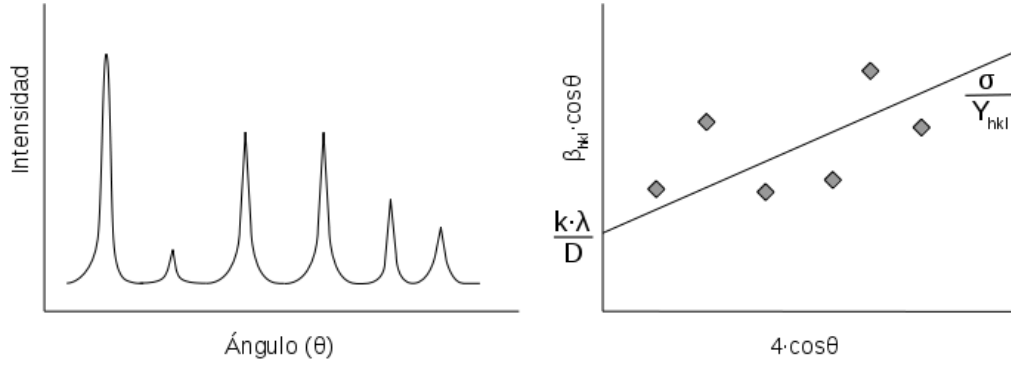


Figura 2.6: Esquema de un diagrama de XRD (izquierda) y su correspondiente representación de Williamson-Hall (derecha).

espectro y no únicamente la principal; lo que supone un requisito indispensable cuando se estudian nanopartículas, cuyas tensiones no son isotrópicas (y conducen a ensanchamientos dispares en las señales del espectro según la dirección a la que correspondan). Consiste en la deconvolución simultánea de los ensanchamientos inducidos por las tensiones y el tamaño de cristal; al representar $\beta_{hkl} \cdot \cos \theta$ frente a $4 \cdot \sin \theta$ (para los valores en los picos característicos del espectro) pueden obtenerse las tensiones de la pendiente que une los puntos y el tamaño de cristal del valor de y en el origen. Dado que:

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{k \cdot \lambda}{D} + \frac{\sigma}{Y_{hkl}} \cdot (4 \cdot \sin \theta) \quad (2.9)$$

Donde β_{hkl} es la diferencia entre las anchuras del pico a media altura de la muestra y una referencia (con gran tamaño de cristal), Y_{hkl} es el módulo de Young, σ las tensiones, D el tamaño de cristal y k el factor de forma (que adquiere diferentes valores en función de la forma de las partículas y las superficies expuestas por éstas [62, 63]; habitualmente se emplea 0,89 para partículas esféricas y 0,94 para partículas cúbicas y 0,90 si se desconoce la forma de las partículas estudiadas).

Los espectros de difracción de rayos X se registraron con un difractómetro Seifert XRD 3000P empleando la radiación K_{α} del cobre (0,15418 nm) y operando a 40 kV y 40 mA, con un tamaño de paso de 0.02 ° y un tiempo de registro de 2 s por punto. Evaluando los puntos de difracción mediante el programa ANALYZE Rayflex versión 2.293.

2.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X [35, 64–69]

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se basa en la emisión de electrones por parte de materiales que absorben radiación X; en la práctica se excita la muestra con una energía dada y se registra la energía cinética de los electrones emitidos (que, dada la energía empleada, son habitualmente de capas no muy profundas, como se comentó anteriormente). Al irriadar una muestra con fotones de energía superior a la energía de ligadura de los electrones de la misma, dichos electrones son capaces de abandonar la muestra con una energía cinética (E_K , *kinetic energy*) igual a:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.10)$$

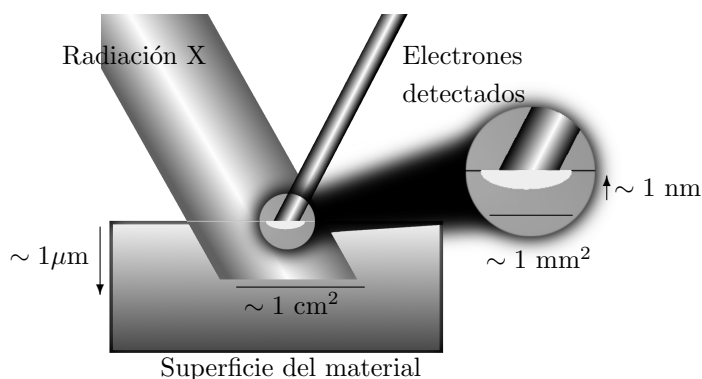


Figura 2.7: Esquema de la penetración de los fotones en el material y del escape de los electrones. Aunque la radiación X puede alcanzar la muestra en un área del orden de 1 cm^2 y penetra alrededor de $1 \mu\text{m}$, tan sólo los electrones a un máximo de 1 nm de profundidad y en un radio de alrededor de 1 mm^2 (variable en función del equipo) son detectados.

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_B es la energía de ligadura (*binding energy*) y Φ la función de trabajo necesaria para arrancar el electrón del material. Las colisiones inelásticas de los electrones en el interior del material, una vez abandonado su átomo de origen, provocan una disminución de energía suficiente para que sólo escapen de la superficie aquellos electrones que están a pocos nanómetros de profundidad; a pesar de que la radiación X es capaz de penetrar varios micrómetros en los materiales (figura 2.7).

Las energías de ligadura de los niveles electrónicos son características de cada elemento, dependen directamente de la cantidad de protones del núcleo (número atómico) y de la proximidad al mismo: cuanto más cercano al núcleo mayor energía de ligadura (sigue la energía de los niveles atómicos). Además, se ven también influenciados por los electrones de valencia; a menor cantidad (o al estar más alejados dada la interacción con otros átomos) mayor energía de ligadura de los electrones más internos.

Los orbitales con un momento angular superior a cero provocan la aparición de dos energías de ligadura diferentes debido al acoplamiento espín-órbita (interacción con el momento angular debido al espín electrónico de la capa atómica que queda con un electrón menos). Así, los orbitales p ($l = 1$) dan lugar a valores del momento angular total (j) $1/2$ y $3/2$, los orbitales d ($l = 2$) dan lugar a valores de $3/2$ y $5/2$ y los orbitales f ($l = 3$) dan lugar a valores de $5/2$ y $7/2$. La intensidad relativa de ambos componentes depende de su población relativa, que viene dada por $(2 \cdot j + 1)$. Lo que implica que el número de fotoelectrones detectados sigue las relaciones 1:2, 2:3 y 3:4, respectivamente para los tres casos mencionados.

El conjunto de energías de ligadura de los diversos electrones (teniendo en cuenta desplazamientos, desdoblamientos y otras señales, como satélites o las denominadas *Auger*) permite discernir entre diferentes especies químicas. Como ejemplo, en la figura 2.8 hay un espectro XPS de cerio (puro) en el se indican todas las señales a las que da lugar.

Los satélites denominados *shake up* (reorganización) son generados por la excitación de un electrón secundario como consecuencia de la fotoemisión (que provoca la perturbación instantánea del potencial coulombiano al que se ven sometidos los electrones adyacentes). Estos electrones pueden pertenecer al mismo átomo que el fotoelectrón (en cuyo caso son electrones de valencia) o a los ligandos próximos, en cualquier caso el destino es un orbital no ocupado de mayor energía del átomo que sufre la fotoemisión. Esto provoca que los satélites aparezcan a menor energía cinética, pues el fotoelectrón pierde energía al provocar la transición mencionada. En el caso de los metales de transición, los satélites surgen como respuesta a la transferencia de carga del ligando al metal y, la aparición de más de un pico se debe a

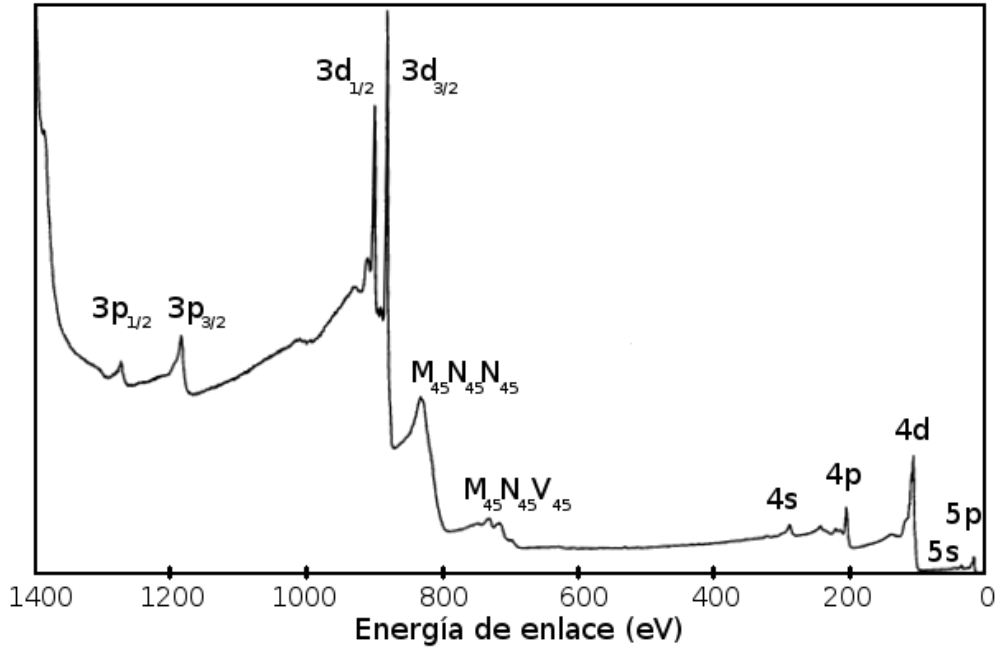


Figura 2.8: Espectro de fotoemisión de rayos X en el que se representa la cantidad de electrones detectados en función de la energía de ligadura de los mismos de una muestra de cerio [70]. Las señales Auger son las indicadas por $M_{45}N_{45}N_{45}$ y $M_{45}N_{45}V_{45}$, siendo el resto señales propias de XPS

la distorsión del campo ligando por el efecto Jahn-Teller. Puesto que, en todo caso, han de cumplirse las reglas de transición entre los orbitales correspondientes, no todos los estados atómicos permiten el surgimiento de este tipo de satélites.

Como consecuencia de la creación de huecos debido a la fotoemisión de electrones tiene lugar, paralelamente a ésta, la relajación Auger. Ésta consiste en la emisión de un electrón de forma simultánea al paso de otro electrón a un orbital vacío de menor energía (figura 2.9). La energía cinética del electrón que abandona el átomo viene dada por:

$$E_K = E_B(1) - E_B(2) - E_B(3) \quad (2.11)$$

Donde, $E_B(1)$ es la energía del orbital que inicialmente tiene un hueco y $E_B(2)$ y $E_B(3)$ las energías de los orbitales cuyos electrones participan en el proceso (uno ocupando el hueco y siendo emitido el otro).

Al registrar la energía de los electrones producidos por la muestra, los electrones Auger se distinguen de los fotoelectrones porque la energía cinética de los primeros es independiente de la energía de excitación (al contrario que los segundos). Este proceso es también sensible al estado atómico (estado de oxidación, entorno químico, etc.) y supone un complemento adicional a la emisión de fotoelectrones a la hora de identificar especies químicas. A este respecto, es especialmente útil la determinación del parámetro Auger, definido como:

$$\alpha' = E_K(C'C''C''') + E_B(C) \quad (2.12)$$

Donde $E_K(C'C''C''')$ es la energía cinética del electron emitido en el proceso Auger (siendo C' el nivel que contiene el hueco inicial y C'' y C''' los de los otros dos electrones implicados en el proceso) y $E_B(C)$ es la energía de ligadura del electrón emitido en el proceso fotoelectrónico inicial, ambos pertenecientes al mismo elemento. El valor puede emplearse para estimar el estado de oxidación del elemento en cuestión en la muestra (comparándolo con patrones adecuados).

Esta espectrometría se realiza típicamente en vacío (cuanto mayor, mejor), dado que los electrones perderían energía cinética al sufrir colisiones inelásticas con las moléculas de gas. Sin embargo, en equipos especiales, puede trabajarse con un pequeño volumen de gas sobre la muestra (procedimiento denominado *in situ* [68]). Estos deben contar con una alta intensidad de rayos X para poder compensar la pérdida, tanto de los rayos X como los fotoelectrones emitidos, por choques con las moléculas de gas. La absorción es tal que incluso con altas intensidades sólo pueden admitirse presiones de gas modestas (en torno a 100 Pa).

Como fuentes de excitación en instalaciones de laboratorio suelen emplearse dos tipos diferentes: el primero consiste en un elemento que emite radiación de una frecuencia determinada (generalmente las correspondientes a las transiciones K_α del aluminio, 1.486,6 eV, y del magnesio, 1.253.6 eV); el segundo es la llamada radiación sincrotrón (obtenida por la deceleración de partículas que se mueven a muy alta velocidad que, al obtenerse un rango muy amplio de frecuencias y con una intensidad muy elevada, permite seleccionar la energía de excitación y trabajar bajo cierta presión de gas). La capacidad de ajustar las frecuencias de la radiación con la que se excitan las muestras permite elegir la energía cinética con la que saldrán los electrones (considerando un nivel específico de determinado elemento), por lo que podrá minimizarse para obtener exclusivamente los electrones más superficiales (o, en caso de interés, maximizarse para obtener electrones de átomos más profundos).

Dos han sido los equipos (y procedimientos) empleados para realizar los experimentos de XPS del presente trabajo. En primer lugar, los experimentos *ex situ* de soportes y catalizadores se registraron sobre todos ellos tras la calcinación (O_2 diluido en Ar, 200 °C, 1 hora) y sólo sobre los catalizadores tras ser sometidos a vacío, CO (133 Pa), CO+ O_2 (2:1; 1.333 Pa), CO+ H_2 + O_2 (1:6:3; 1.333 Pa), H_2 (133 Pa) en la precámara del propio espectrómetro. Para lo cual se empleó un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS10/20 equipado con un analizador de electrones multicanal hemiesférico de SPECS [71] y una fuente de aluminio operando a 11 kV y empleando una corriente de 30 mA. Las muestras, prensadas en pastillas de 4mm de diámetro, fueron introducidas en la citada cámara de pretratamiento (con un volumen de un litro) y sometidas a los tratamientos indicados, con rampas de calentamiento de 1 °C por minuto y manteniéndolos durante una hora a 200 °C. Tras estos las muestras fueron desgasificadas

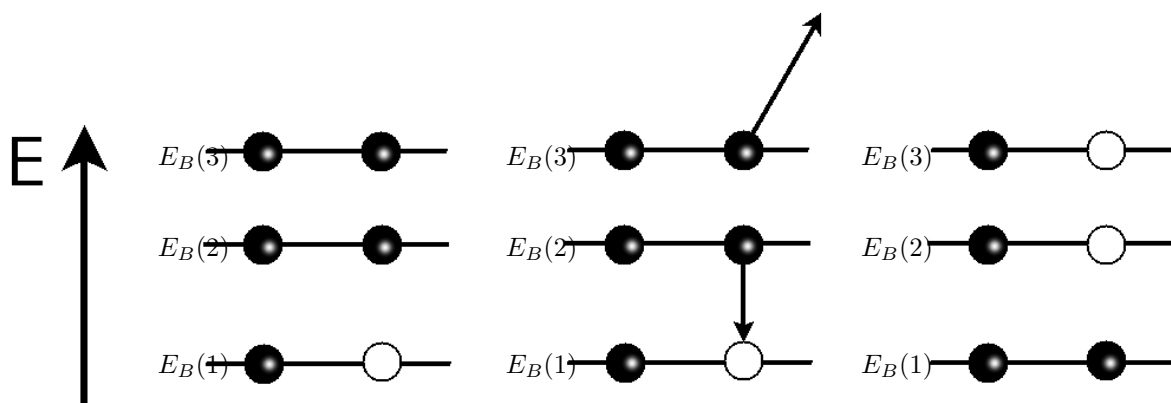


Figura 2.9: Esquema del proceso Auger. Izquierda: estado inicial, con un hueco en un orbital interno. Centro: movimiento de electrones. Derecha: estado final, con huecos en uno o dos orbitales.

Tabla 2.1: Condiciones más relevantes de los experimentos XPS. E_{exc} es la energía de excitación y E_{pass} la energía de paso.

Elemento	E_{exc} (eV)	ciclos	E_{pass} (eV)
Cu 2p	1084	25	20
Cu auger $L_3M_{45}M_{45}$	1000	20	30
Ce 3d	1034	15	20
O 1s	680	10	20
C 1s	435	20	20

a vacío hasta alcanzar $2,7 \cdot 10^{-7}$ Pa (alrededor de una hora).

En segundo lugar, los experimentos *in situ* sobre muestras CuO-CeO₂ se realizaron en la línea ISIS del sincrotrón BESSY II, Berlín [72] empleando un equipamiento NAP-HE-XPS de SPECS [71] (combinación que permite realizar medidas XPS de muestras bajo flujo de gases a una presión de hasta 100 Pa), junto con el programa SpecsLab2 para el control del registro y XPSpeaks [73] para el procesamiento de espectros. Los gases de salida fueron analizados con un espectrómetro de masas (ver 2.3.10) de impacto electrónico PRISMA Pfeiffer Vacuum modelo GmbH. Tras la calcinación *in situ* a 500 °C y 100 Pa (20 % de O₂ en He), las muestras (prensadas en pastillas de 20 mg con alrededor de 4 mm de diámetro) fueron expuestas a una atmósfera de CO (5 % en He) a 100 Pa y a diferentes temperaturas (TA^{XII}, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 y 270 °C) registrando el espectro una vez que se estabilizaba la señal (hasta que dos sondeos^{XIII} consecutivos fueran idénticos). Dado el comportamiento de las muestras en las condiciones experimentales algunos de estos espectros (a baja temperatura) fueron interrumpidos por ser inútiles, como se indicará más adelante. A cada temperatura, tras el sondeo inicial, se registraron las regiones de los elementos presentes bajo las condiciones indicadas en la tabla 2.1 (en todos los casos la energía de excitación se escogió para que el primer máximo de energía cinética de los electrones salientes fuera de 150 eV, un valor bajo que minimiza la profundidad de escape de los mismos). Finalmente, la posición de los espectros fue corregida situando el pico característico u''' de la región Ce(3d) de Ce(IV) en 917 eV. No pudo emplearse para este propósito la región 1s del carbono, como se hace comúnmente, dadas las múltiples especies esperadas bajo las condiciones de estudio. En el apéndice A se indican algunos detalles de la preparación de las muestras y del equipo empleado en el sincrotrón.

DIAGRAMAS DE WAGNER

Los cambios en la fase activa, Cu_xO, tras los tratamientos redox pueden examinarse en más detalle representando las energías de ligadura de la transición fotoelectrónica Cu(2p_{3/2}) y la cinética de la transición Auger Cu(L₃M₄₅M₄₅) junto con el parámetro Auger modificado en la forma de un diagrama de Wagner. De acuerdo con un mecanismo de relajación apantallada no local del hueco interno, el cambio en el parámetro está relacionado con diferencias en la energía de relajación extraatómica (efectos del estado final) [66]; mientras que, según el modelo electrostático [74], las líneas de pendiente -3 corresponden con especies en el mismo estado químico (efectos del estado inicial similares).

La representación de diversos compuestos de cobre en un diagrama de Wagner (figura 2.10 A) muestra que estos se agrupan en tres zonas (parcialmente superpuestas) en función del estado de oxidación del cobre. Los puntos negros corresponden a cobre metálico (en la zona amarilla), Cu₂O (en la zona naranja) y CuO (en la zona azul). Las estrellas corresponden a cobre en zeolitas (Cu-ZSM-5):

^{XII} Temperatura ambiente.

^{XIII} El sondeo (*survey*) hace referencia al registro rápido de un amplio rango de energías cinéticas que permite identificar en poco tiempo los elementos presentes en la muestra.

las de color verde oscuro (ión.) representan a iones de cobre más o menos aislados y las de color verde claro (imp.) a partículas más o menos grandes de cobre (las cuales fueron preparadas por impregnación sobre las zeolitas); en ambos casos las que se encuentran en la zona azul corresponden a Cu^{2+} o CuO y las que se encuentran en la zona naranja a Cu^+ o Cu_2O . Los cuadrados representan compuestos con metales y no metales; siendo los amarillos de azufre, de arriba a bajo, Cu^0/S , CuS , $\text{Cu}_{1,87}\text{S}$ y Cu_2S ; conteniendo plata los grises claro: $\text{Ag}_{28,6}\text{Au}_{17,1}\text{Cu}_{54,3}$ (Cu metálico), AgCuSe ; y siendo los grises oscuro mezclas de metales y no metales de cobre metálico ($\text{Cu}_{64}\text{Zn}_{36}$, junto a las señales de Cu metálico y Cu metálico soportado sobre azufre), de Cu^{2+} (CuSe , CuFeS_2 , CuSede), de Cu^+ (Cu_2Se , CuInS_2 , CuInSe_2 , CuGa_5Se_8). Los círculos en el diagrama con el interior blanco representan óxidos mixtos (de Cu^{2+} : Al_2CuO_4 , CuMoO_4 , CuCrO_4 ; de Cu^+ : $\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$) y los círculos con una cruz en el interior mezclas de CuO con otros óxidos (Na_2O , GeO_2). Los triángulos representan diversos compuestos, los rosas con halógenos: de nuevo los situados en la zona azul son de Cu^{2+} (CuF_2 , CuCl_2 , CuBr_2) y los situados en la zona naranja son de Cu^+ (CuCl , CuI); el azul oscuro representa CuCN y los azules claro $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 y $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Finalmente los rombos representan varios compuestos orgánicos de Cu^+ : $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2(\text{CS}_2)_2]$, $[\text{CuC}(\text{CN})_3]$, $[\text{CuC}_6\text{H}_5\text{CCP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$, $[\text{CuCCC}_6\text{H}_5]$, $[\text{CuCl}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_3]$, $[\text{CuClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$.

De esta representación puede obtenerse la evolución general de los compuestos. El cambio de $\text{Cu}(\text{II})$ a $\text{Cu}(\text{I})$ supone una disminución de la energía de enlace 2p y una ligera disminución de la energía cinética del electrón $\text{L}_{3\text{M}_{45}\text{M}_{45}}$ (mayor en el caso de compuestos oxigenados); para esta regla existe una excepción para la pareja azufre y selenio (y, probablemente, también telurio y polonio); en estos la energía cinética disminuye más pero la energía de enlace aumenta ligeramente (figura 2.10 C). Manteniendo el estado de oxidación, para un mismo tipo de compuesto, el aumento del tamaño de partícula de cobre provoca la disminución de la energía de enlace y el aumento de la energía cinética del electrón Auger (lo cuál se observa cuando aumenta el tamaño de partícula de cobre en zeolitas: figura 2.10 B, flecha malva); en cambio, pasar de un determinado compuesto puro (Cu metal, CuO) a una mezcla con otros compuestos ($\text{CuC}(\text{CN})_3$, $\text{CuO-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) supone la disminución de ambas energías (figura 2.10 B, flecha naranja), lo que implica la reducción del parámetro Auger provocada por la disminución de la importancia de factores extraatómicos en la energía de relajación.

2.3.8. Espectroscopía de absorción de rayos X [77]

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) consiste en la absorción por parte de los átomos de radiación electromagnética de alta energía (1 a 100 keV) con la consecuente excitación electrónica. Dada la alta energía de esta radiación las excitaciones se producen en los electrones más internos (cuanto más profundo el nivel mayor es el requerimiento de energía), afectan a toda la muestra (ya que la radiación es muy penetrante). El espectro de XAS (figura 2.11) se registra variando la energía con la que se excita la muestra y determinando la cantidad de radiación absorbida (bien en transmitancia midiendo la energía no absorbida; bien en fluorescencia midiendo la energía emitida por la muestra tras la excitación; bien, cuando las características conductoras de la muestra lo permiten, detectando los electrones fotogenerados en el proceso o la corriente eléctrica que se produce espontáneamente para compensarlos) y en él se distinguen tres regiones. En la primera (región preborde) la absorción disminuye y corresponde a pérdidas inelásticas provenientes de ionizaciones de menor energía. La segunda, denominada XANES (*X-ray absorption near edge structure*, estructura de absorción de rayos X cerca del borde), comienza con un aumento brusco de la absorción cuando la energía de excitación es la energía del nivel (borde) y se extiende entre 30 y 50 eV. La última es la llamada región EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*, estructura fina de absorción de rayos X extendida) y se extiende hasta el próximo borde de absorción (que pueden ser más de 1.500 eV).

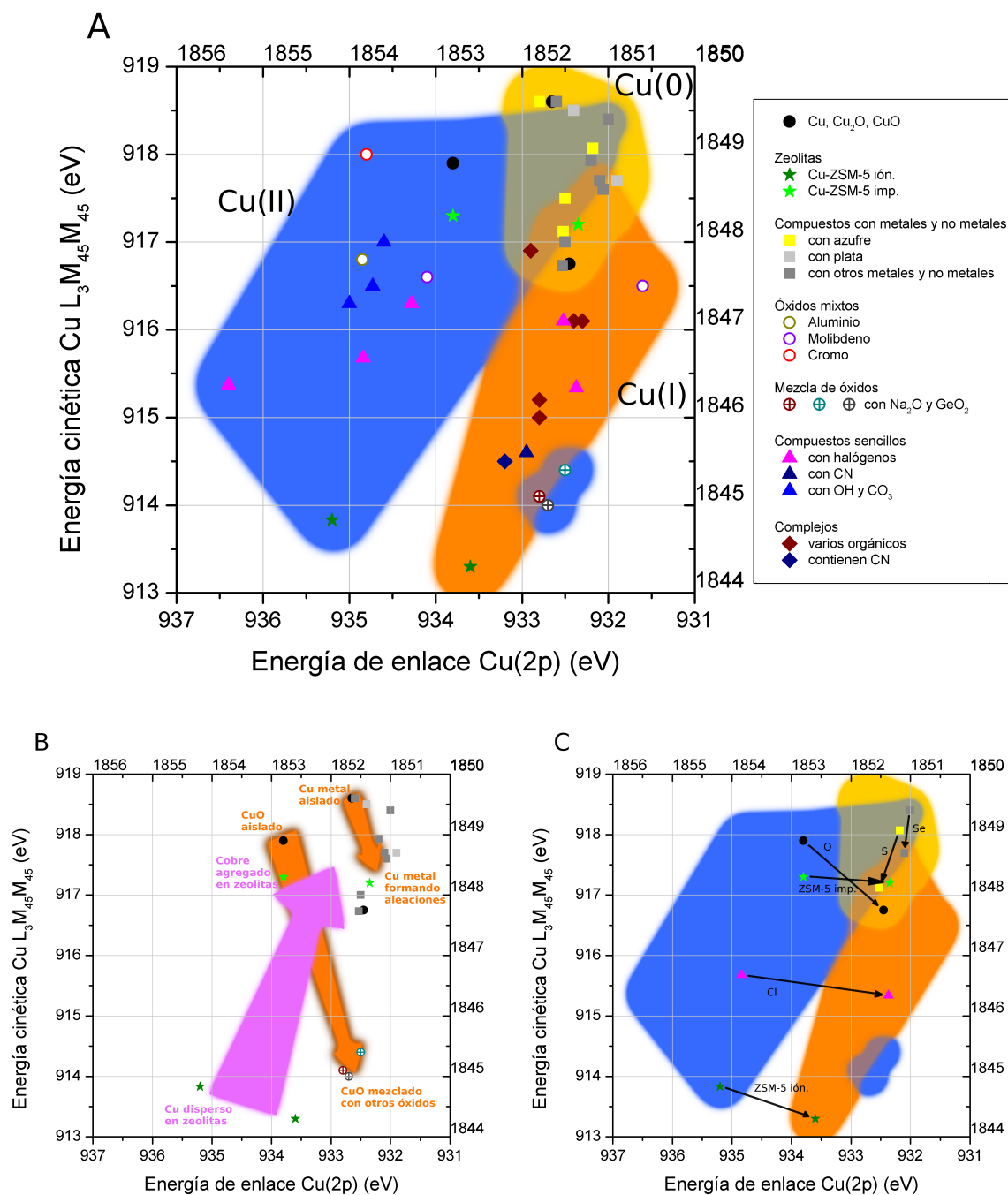


Figura 2.10: Diagramas de Wagner para diversos compuestos de cobre. A, arriba: Diagrama general. Las zonas sombreadas corresponden con el cobre en los estados de oxidación II (azul), I (naranja), 0 (amarillo). B, abajo izquierda: Evolución con el aumento del tamaño de partícula (malva) e interacción con otros elementos u óxidos (naranja). C, abajo derecha: Evolución con el estado de oxidación. Las flechas indican el paso de Cu(II) a Cu(I) para los compuestos con los elementos señalados junto a cada una. Datos obtenidos de otros trabajos [75, 76].

Además de las posibles transiciones (a orbitales vacíos de alta energía) que proporcionan picos de absorción a diferentes energías, las dos últimas regiones están influenciadas por la interacción entre el electrón fotogenerado y la onda secundaria producida por la dispersión parcial (múltiple y simple, respectivamente) en los átomos cercanos. La nomenclatura empleada para las transiciones en esta técnica es la siguiente: una letra (K, L, M, etc.) indica el número cuántico principal (1, 2, 3, etc.) del electrón, y un subíndice (I, II, III, etc.) el tipo de orbital (s, $p_{1/2}$, $p_{3/2}$): K corresponde con transiciones desde el orbital 1s, L_{III} a transiciones desde el orbital $2p_{3/2}$, etc.

Estas técnicas son especialmente útiles pues no requieren un orden tridimensional, pueden efectuarse a altas presiones y temperaturas y gozan de una alta relación señal/ruido. A través del espectro de XANES puede determinarse el estado de oxidación de los átomos en la muestra (puesto que la posición y la forma del borde depende de éste) mientras que el de EXAFS permite obtener números y distancias de coordinación en torno al mismo y algunas características de la simetría de su entorno.

Dado que se emplea radiación de alta energía y que se precisa variar la energía de excitación en saltos muy pequeños, los montajes experimentales para realizar espectroscopía de rayos X se encuentran casi exclusivamente en sincrotrones. En concreto, los experimentos XANES del presente trabajo sobre muestras CuO-CeO₂ se realizaron empleando rayos X de baja energía en la línea ISIS del BESSY II, Berlín [72] empleando un equipamiento diseñado para espectroscopía fotoelectrónica de rayos X: NAP-HE-XPS de SPECS [71], junto con el programa SpecsLab2 para el control del registro y procesado de espectros; los gases de salida fueron analizados con un espectrómetro de masas (ver 2.3.10) de impacto electrónico PRISMA Pfeiffer Vacuum modelo GmbH. Puesto que esta estación fue diseñada para experimentos de emisión y no de absorción, no se midió la absorción de radiación por parte de las muestras (ni en transmitancia ni en fluorescencia). En su lugar se emplearon (paralelamente) dos métodos que consisten hacer uso del detector de electrones empleado en XPS para registrar los electrones emitidos como consecuencia de la absorción de radiación. Estos electrones son de tres tipos: primarios (producidos directamente por los fotones incidentes), Auger (producidos como consecuencia de la creación del hueco) y secundarios (producidos por los dos anteriores al chocar con átomos vecinos). Puesto que en el rango de energía de excitación empleada (<1 eV) la generación de electrones Auger es despreciable y los electrones primarios son de baja energía (e incapaces de originar electrones secundarios), la corriente fotogenerada (cuyo registro se denomina rendimiento total de electrones, TEY, *total electron yield*) representa directamente el espectro XAS (cada electrón absorbido es un fotón emitido) [78,79] y la comparación directa con la absorción sólo es complicada a la hora de determinar los números de coordinación obtenidos de espectros EXAFS [80]. Por otra parte, puede registrarse únicamente los electrones Auger emitidos (en el presente trabajo: Cu(L₃M₄₅M₄₅) o Ce(M₄₅N₄₅N₄₅)) correspondiente al borde capaz de absorber la energía de excitación empleada (en el presente trabajo: Cu L₃ o Ce M₄₅), pues puede suponerse que la emisión Auger será también proporcional a la absorción. Lo cual se hace midiendo la cantidad de electrones emitidos por la muestra con una energía cinética de 916 eV. Las diferencias entre una y otra técnica radica en la profundidad máxima de sonda, mayor en el primer caso que en el segundo. En cobre metálico estas profundidades son, respectivamente, de hasta 141 Å y 84 Å [79] (aunque, en este último caso el 95 % de los electrones vendrán de una profundidad máxima de 53 Å).

Los espectros XANES L₃ de Cu (excitación entre 927 y 945 eV) y M de Ce (excitación entre 875 y 915 eV) se registraron tras los espectros XPS mencionados anteriormente y, por ello, fueron registrados (tras la calcinación) bajo una atmósfera de CO (5 % en He) a 100 Pa y a diferentes temperaturas (TA, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 y 270 °). La elección de los bordes es consecuencia de la estación a la que se tenía acceso: ISIS está preparada para trabajar con radiación de baja energía y no puede emplearse más de 2.000 eV.

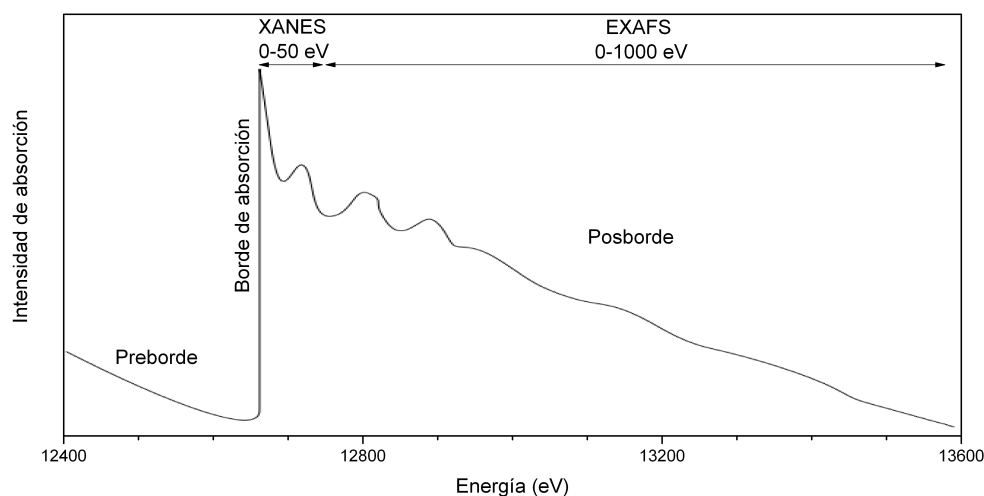


Figura 2.11: Espectro de absorción de rayos X.

2.3.9. Espectroscopía infrarroja [81, 82]

La espectroscopía infrarroja se basa en la absorción, por parte de la materia, de radiación electromagnética en típicamente la región denominada infrarrojo medio (con longitud de onda de entre 2,5 y 5,0 nm o número de onda de entre 4.000 y 400 cm^{-1}). Esta radiación permite la activación de determinados modos normales de vibración de la materia. En concreto, sólo los modos de vibración que provocan un cambio en el momento dipolar absorben radiación infrarroja: aquellos que cumplen que la derivada del momento dipolar respecto a la coordenada del modo normal de vibración no es nula ($\partial\mu/\partial x \neq 0$).

La intensidad de la absorción (por molécula) es directamente proporcional al cuadrado de la variación en el momento dipolar. Dado que las vibraciones de las moléculas son anarmónicas (no se comportan como un oscilador armónico), existen sobretonos y bandas de combinación que absorben radiación de otra energía: doble, triple, etc., para los primeros y combinaciones de varios modos (sumas o restas) para las segundas. La mayor utilidad que presenta la espectroscopía infrarroja es la especificidad: diferentes grupos funcionales absorben radiación de diferente energía y con diferente intensidad. Además, puede emplearse sobre muestras en cualquier estado de agregación, es una técnica de alta sensibilidad y el registro es un proceso rápido.

ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR REFLECTANCIA DIFUSA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

Bajo las siglas DRIFTS (*diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*) se engloban dos aspectos diferentes: el uso de un interferómetro de doble haz, asociado de manera general al infrarrojo por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared*, FTIR), y el empleo del método de reflectancia difusa. El primero genera la radiación que recibe la muestra mediante la interferencia de dos haces y, junto con un algoritmo que permite realizar una transformada rápida de Fourier [83] (que facilita el cálculo de los espectros durante la adquisición), permite registrar espectros rápidamente y con una alta relación señal/ruido. El segundo permite el uso directamente de muestras sólidas en polvo (lo que hace que sea particularmente útil para el estudio de catalizadores en esa forma) y, dado que la radiación es dispersada en todas direcciones (por las partículas de polvo), consiste en

recoger esta radiación y enfocarla hacia el detector. Emplear la muestra en polvo permite mantener a nivel macroscópico una elevada superficie de la misma en condiciones en las que, a diferencia del empleo de pastillas del catalizador sólido habitualmente usadas en los experimentos en transmisión, se facilita la difusión de reactivos y productos; lo cual es de crucial importancia cuando se estudian reacciones que tienen lugar en la superficie de las muestras. Sin embargo, la señal obtenida se ve afectada por los efectos de dispersión de luz por las partículas de muestra no siendo posible relacionarla directamente con la concentración de las especies. La evaluación cuantitativa no es sencilla y existen varias transformaciones alternativas a la ley de Lambert-Beer (aplicable en los experimentos en transmisión) para la obtención de los coeficientes de absorción. Entre las que debe emplearse la función Kubelka-Munk [84–86] (figura 2.12) cuando se estudian adsorbatos que absorben gran cantidad de radiación (como CO) [87]. En esta transformada se relaciona el coeficiente de absorción mola de la muestra (k) con el espectro recogido ($f(R_\infty)$) de la siguiente forma:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{k}{s} \approx k \quad (2.13)$$

Donde R_∞ la relación entre el espectro de la muestra y el espectro del compuesto de referencia y s el coeficiente de dispersión. Expresión que sólo es válida para espesores de muestra significativos (transmitancia menor del 20 % [88]) y que se simplifica considerando que s no depende de la longitud de onda.

En el presente trabajo, se realizaron espectros DRIFTS de las muestras (soportes y catalizadores) bajo una atmósfera de CO+O₂+H₂ y sólo de los catalizadores bajo una atmósfera de CO. Para ello se empleó un espectrómetro Bruker Equinox 55, junto con el programa OPUS [89] 4ª versión para el registro y el procesado de espectros. Tras la calcinación *in situ* a 500 °C (20 % de O₂ en He), las muestras fueron expuestas a una atmósfera de CO (5 % en He) o CO+O₂+H₂ (condiciones similares a las empleadas para los ensayos catalíticos: 1 % CO + 1,25 % O₂ + 50 % H₂ en He) a diferentes temperaturas (TA, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 y 270 °C) registrando el espectro una vez que se estabilizaba la señal (en base al seguimiento simultáneo mediante espectrometría de masas). Los gases de salida se analizaron con un espectrómetro de masas OmniStar GSD 301 de Pfeiffer Vacuum.

2.3.10. Espectrometría de masas [90,91]

La espectrometría de masas (*mass spectrometry*, MS) es una de las técnicas más útiles y más ampliamente aplicadas. Pudiendo aplicarse a muestras orgánicas e inorgánicas en cualquier estado de agregación (aunque vaporizándolas previamente) proporcionando información sobre su composición elemental (incluso en mezclas complejas), su estructura y la proporción de isótopos en las mismas. En procesos catalíticos como el estudiado en el presente trabajo es crucial conocer qué compuestos entran y salen del reactor para determinar la utilidad de los catalizadores; y la espectrometría de masas permite analizar de forma eficaz la evolución de reactivos y productos durante el transcurso de la reacción catalítica. En este sentido, suele usarse como método de detección o complemento de otros métodos de detección.

La técnica consiste en la ionización de moléculas y la determinación de su relación masa/carga (con la que puede inferirse su masa). Durante la ionización es posible que las moléculas se fraccionen (múltiples veces o de diferentes formas) y el esquema de fragmentación varía en función del método de ionización. Posteriormente los fragmentos catiónicos entran (para el caso de un analizador cuadrupolar) en una cámara cilíndrica con cuatro barras paralelas situadas formando un cuadrado alrededor de la trayectoria original de los mismos. Las barras opuestas están conectadas entre sí y entre un par y otro

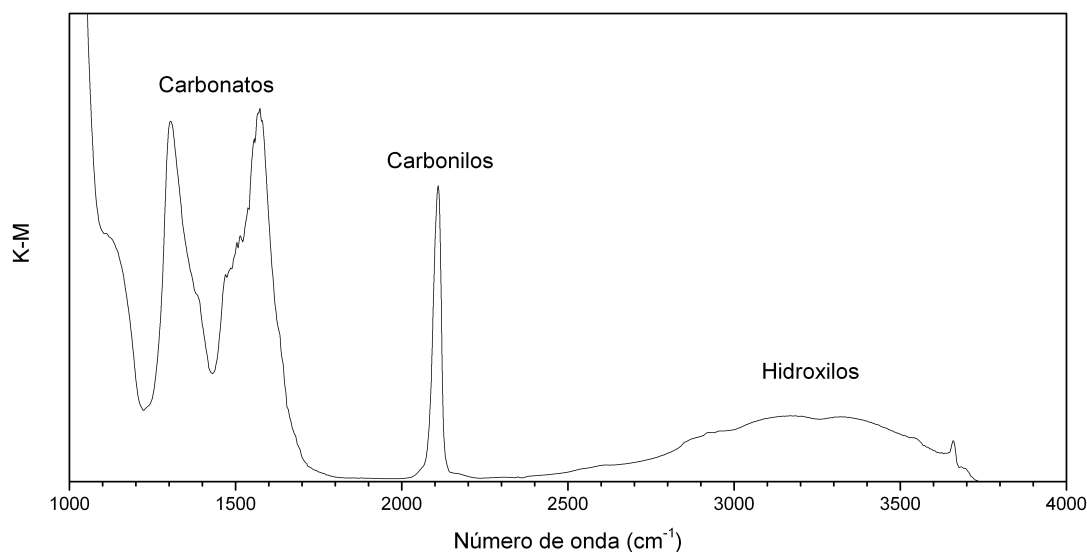


Figura 2.12: Espectro infrarrojo de una muestra de óxido de cobre y óxido de cerio bajo una atmósfera de monóxido de carbono a 90 °C (tras un tratamiento bajo oxígeno a 400 °C durante una hora). Verticalmente está representada la intensidad de absorción en unidades Kubelka-Munk, directamente proporcional a la concentración de especies. De izquierda a derecha se observan las señales producidas por grupos tipo carbonato ($1.100\text{-}1.750\text{ cm}^{-1}$), carbonilos ($1.950\text{-}2.150\text{ cm}^{-1}$) e hidroxilos ($2.400\text{-}3.800\text{ cm}^{-1}$).

se aplican dos voltajes superpuestos: uno de radiofrecuencias y otro de corriente continua. El campo eléctrico que se genera provoca el desplazamiento lateral de los iones, que depende de la relación carga/masa del fragmento y del potencial aplicado; de manera que para determinado potencial sólo existe una relación carga/masa en la que se respecta la trayectoria original a la salida de la cámara (el resto de fragmentos acaban chocando con las barras y no alcanzan el detector). En comparación con los analizadores basados en campos magnéticos los barridos pueden ser extremadamente rápidos, pudiendo cambiar el potencial eléctrico cada en 0,01 s. Para la obtención de datos cuantitativos absolutos se compara la señal obtenida con patrones realizados en condiciones de concentración en la fase gas.

Para el presente trabajo se empleó, para los estudios DRIFTS de las muestras, un espectrómetro Pfeiffer Vacuum modelo OmniStar GMD específico para la determinación tanto cualitativa como cuantitativa de mezclas gaseosas. En los estudios de XPS y XANES se empleó el equipo proporcionado por la estación del sincrotrón: espectrómetro de masas de impacto electrónico PRISMA Pfeiffer Vacuum modelo GmbH.

Referencias

- [1] R. A. Diefenbach y D. J. Fauth. *The role of pH in the performance of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts*. Journal of Catalysis, 100(2):466 – 476, 1986.
- [2] F. Trifirò, H. Hoser, y R. Scarle. *Relationship between structure and activity of mixed oxides as oxidation catalysts: I. Preparation and solid state reactions of Bi-molybdates*. Journal of Catalysis, 25(1):12 – 24, 1972.
- [3] H. Imai, Y. Kamiya, y T. Okuhara. *Selective oxidation of n-butane over nanosized crystallites of $(VO)_2P_2O_7$ synthesized by an exfoliation-reduction process of $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ in a mixture of 2-butanol and ethanol*. Journal of Catalysis, 251(1):195 – 203, 2007.
- [4] D. Basmadjian, G. N. Fulford, B. I. Parsons, y D. S. Montgomery. *The control of the pore volume and pore size distribution in alumina and silica gels by the addition of water soluble organic polymers*. Journal of Catalysis, 1(6):547–563, 1962.
- [5] Gadi Rothenberg. *Catalysis: concepts and green applications*. Wiley-VCH, 2008.
- [6] A. S. C. Lawrence. *Internal solubility in soap micelles*. Transactions of the Faraday Society, 33:815–820, 1937.
- [7] T. P. Hoar y J. H. Schulman. *Transparent water-in-oil dispersions the oleopathic hydro-micelle*. Nature, 152:102–103, JUL-DEC 1943.
- [8] J. H. Schulman y D. P. Riley. *X-ray investigation of the structure of transparent oil-water disperse systems*. Journal of Colloid Science, 3(4):383–405, 1948.
- [9] J. H. Schulman y J. A. Friend. *Light scattering investigation of the structure of transparent oil-water disperse systems .2*. Journal of Colloid Science, 4(5):497–509, 1949.
- [10] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, y L. M. Prince. *Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy*. Journal of Physical Chemistry, 63(10):1677–1680, 1959.
- [11] W. Stoeckenius, J. H. Schulman, y L. M. Prince. *The structure of myelin figures and microemulsions as observed with the electron microscope*. Kolloid-Zeitschrift, 169(1-2):170–180, 1960.
- [12] J. Klier, C. J. Tucker, T. H. Kalantar, y D. P. Green. *Properties and applications of microemulsions*. Advanced Materials, 12(23):1751–1757, DEC 1 2000.
- [13] E. J. Acosta, M. A. Le, J. H. Harwell, y D. A. Sabatini. *Coalescence and solubilization kinetics in linker-modified microemulsions and related systems*. Langmuir, 19(3):566–574, FEB 4 2003.
- [14] R. Zana. *Aqueous surfactant-alcohol systems - A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 57:1–64, MAY 30 1995.

- [15] M. J. Schwuger, K. Stickdorn, y R. Schomacker. *Microemulsions. i. technical pr. c.sses*. Chemical Reviews, 95(4):849–864, JUN 1995.
- [16] S. P. Moulik y B. K. Paul. *Structure, dynamics and transport properties of microemulsions*. Advances in Colloid and Interface Science, 78(2):99–195, SEP 16 1998.
- [17] A. S. C. Lawrence. *The peptisation of aqueous soap solutions*. Transactions of the Faraday Society, 33:325–330, 1937.
- [18] R. A. Mackay. *Chemical reaction in microemulsions*. Advances in Colloid and Interface Science, 15(2):131 – 156, 1981.
- [19] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, y G. Maire. *The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions*. Colloids and Surfaces, 5(3):209 – 225, 1982.
- [20] P. Ayyub, A. N. Maitra, y D. O. Shah. *Formation of theoretical-density microhomogeneous $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ using a microemulsion-mediated pr. c.ss*. Physica C, 168(5-6):571–579, JUL 1 1990.
- [21] Ana Iglesias-Juez, Francesc Viñes, Oriol Lamiel-García, Marcos Fernández-García, y Francesc Illas. *Surface contact engineering in photoactive zno nanostructures*. Enviado para su revisión y publicación.
- [22] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, y M. Boutonnet. *Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis*. Applied Catalysis A: General, 265(2):207–219, 2004.
- [23] I. Lisiecki y M. P. Pileni. *Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors*. Journal of the American Chemical Society, 115(10):3887–3896, MAY 19 1993.
- [24] C. H. Chew, L. M. Gan, y D. O. Shah. *The effect of alkanes on the formation of ultrafine silver bromide particles. I. Ionic w/o microemulsions*. Journal of Dispersion Science and Technology, 11(6):593–609, 1990.
- [25] M. Komiyama. *Design and preparation of impregnated catalysts*. Catalysis Reviews - Science and Engineering, 27(2):341–372, 1985.
- [26] R. L. Frost, Z. Ding, W. N. Martens, y T. E. Johnson. *Thermal activation of copper oxide based upon the copper hydrotalcite Cu_xZn_{62}* . Thermochimica Acta, páginas 167 – 174, 2003.
- [27] Daniel Gamarra Sánchez. *Sistemas catalíticos basados en combinaciones de óxidos de cobre y cerio para procesos de interés en pilas de combustible*. Tesis Doctoral, Univesidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2008.
- [28] D. Gamarra, A. L. Cámara, M. Monte, S. Rasmussen, L. Chinchilla, A. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. Corberán, J. Conesa, y A. Martínez-Arias. *Preferential oxidation of CO in excess H_2 over CuO/CeO_2 catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO_2 support*. Applied Catalysis B: Environmental, 130-131:224–238, 2013.
- [29] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, V. Ballesteros, L. N. Salamanca, J. C. Conesa, C. Otero, y J. Soria. *Characterization of High Surface Area Zr-Ce (1:1) Mixed Oxide Prepared by a Microemulsion Method*. Langmuir, 15:4796–4802, 1999.

- [30] A. L. Camara, A. Kubacka, Z. Schay, Z. Koppanyb, y A. Martinez-Arias. *Influence of calcination temperature and atmosphere preparation parameters on CO-PROX activity of catalysts based on CeO₂/CuO inverse configurations*. Journal of Power Sources, 196:4364–4369, 2011.
- [31] *Página oficial de SigmaAldrich*. <http://www.sigmaaldrich.com/spain.html>.
- [32] *Página oficial de Merck*. <http://www.merck.es/es/index.html>.
- [33] *Página oficial de Alfa Aesar*. <http://www.alfa.com/es/gh100w.pgm>.
- [34] *Página oficial de Scharlau*. <http://www.scharlab.com/>.
- [35] John F. Watts y John Wolstenholme. *An introduction to surface analysis by xps and aes*. Wiley, 2003.
- [36] S. Tanuma, C. J. Powell, y D. R. Penn. *Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials*. Surface and Interface Analysis, 11(11):577–589, 1988.
- [37] S. Tanuma, C. J. Powell, y D. R. Penn. *Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range*. Surface and Interface Analysis, 17(13):911–926, 1991.
- [38] S. Tanuma, C. J. Powell, y D. R. Penn. *Calculations of electron inelastic mean free paths. III. Data for 15 inorganic compounds over the 50-2000 eV range*. Surface and Interface Analysis, 17(13):927–939, 1991.
- [39] National Institute for Standards y Technology. *Página oficial de NIST IMFP SRD 17*. <http://www.nist.gov/srd/nist71.cfm>.
- [40] S. Tanuma, C. J. Powell, y D. R. Penn. *Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range*. Surface and Interface Analysis, 43(3):689–713, 2011.
- [41] National Institute for Standards y Technology. *Página oficial de NIST EESCS SRD 64*. <http://www.nist.gov/srd/nist64.cfm>.
- [42] José Miguel Martín Martínez. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante, 1990.
- [43] S. Brunauer, P. H. Emmett, y E. Teller. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 60(2):309–319, 1938.
- [44] Malcolm Yates Buxcey. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, capítulo 15: *área superficial, textura y distribución porosa*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, segunda edición, 2012.
- [45] Isabel Díaz Carretero y Laura Pascual Maroto. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, capítulo 13: *Microscopía electrónica de materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, segunda edición, 2012.
- [46] Peter D. Nellist. *Scanning transmission electron microscopy*, capítulo: *The Principles of STEM Imaging*. Springer, 2011.
- [47] Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility. *MyScope: Microanalysis*. <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/introduction/>, 2014.

- [48] Ludwig Reimer. *Transmission electron microscopy*. Optical Sciences. Springer, cuarta edición, 1997.
- [49] R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, y U. Dahmen. *Atomic-resolution imaging with a sub-50-pm electron probe*. Physical Review Letters, 102(9), 2009.
- [50] John R. Ferraro y Kazuo Nakamoto. *Introductory raman spectroscopy*. Academic Press, primera edición, 1994.
- [51] V. D. Araújo, J. D. A. Bellido, M. I. B. Bernardi, J. M. Assaf, y E. M. Assaf. *CuO-CeO₂ catalysts synthesized in one-step: Characterization and PROX performance*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(7):5498–5507, 2012.
- [52] A. Hornés, P. Bera, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz, y A. Martínez-Arias. *Catalytic and redox properties of bimetallic Cu-Ni systems combined with CeO₂ or Gd-doped CeO₂ for methane oxidation and decomposition*. Applied Catalysis B: Environmental, 111-112:96–105, 2012.
- [53] S. J. Tinnemans, M. H. F. Kox, M. W. Slettering, T. A. Nijhuis, T. Visser, y B. M. Weckhuysen. *Dealing with a local heating effect when measuring catalytic solids in a reactor with Raman spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 8(20):2413–2420, 2006.
- [54] Ana Belén Hungría Hernández. *Correlación estructura / actividad en catalizadores de metales soportados sobre óxidos nanoestructurados de tipo (Ce,M)O_x y (Ce,M)O_x / Al₂O₃*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2004.
- [55] J. R. Pilbrow. *Transition ion electron paramagnetic resonance*. Clarendon Press, primera edición, 1990.
- [56] B. Odom, D. Hanneke, B. D’Urso, y G. Gabrielse. *New Measurement of the Electron Magnetic Moment Using a One-Electron Quantum Cyclotron*. Physical Review Letters, 97:030801, Jul 2006.
- [57] National Institute for Standards y Technology. *Bohr magneton value*. <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mub>.
- [58] Helmut Knözinger. *Handbook of heterogeneous catalysis*, volumen: 2, sección: 3.2.2.5 *temperature programmed reduction*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [59] Marisol Faraldos Izquierdo y Susana Pérez Ferreras. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, capítulo 12: *Difracción de rayos X*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, segunda edición, 2012.
- [60] Y. P. V. D. Mote y B. N. Dole. *Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles*. Journal of Theoretical and Applied Physics, 6(1):6, 2012.
- [61] Y. T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. S. Kumar, y B. S. Kumari. *X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation*. World Journal of Nano Science and Engineering, 4(1):21–28, 2014.
- [62] J. Bouman y P. M. De Wolff. *A new formula for the breadth of debye scherrer lines*. Physica, 9(8):833–852, 1942.
- [63] International Union of Crystallography. *International Tables for X-ray Cristalography*, seccion 5.2: *Particle sizes and their statics from Debye-Scherrer lines*. Springer, 1986.

- [64] G. Moretti. *Auger parameter and wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 95(2-3):95 – 144, 1998.
- [65] B. Ravel. *A practical introduction to multiple scattering theory*. Journal of Alloys and Compounds, 401(1-2):118 – 126, 2005.
- [66] C. Wagner. *Chemical shifts of Auger lines and the Auger parameter*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 60:291–300, 1975.
- [67] C. D. Wagner y A. Joshi. *The auger parameter, its utility and advantages: a review*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 47(C):283–313, 1988.
- [68] F. F. Tao. *Design of an in-house ambient pressure ap-xps using a bench-top x-ray source and the surface chemistry of ceria under reaction conditions*. Chemical Communications, página 3812–3814, 2012.
- [69] M. A. Brisk y A. D. Baker. *Shake-up satellites in x-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 7(3):197–213, 1975.
- [70] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter. E. Sobol, y Kenneth D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [71] *Página principal de Specs*. http://www.specs.de/cms/front_content.php?idcat=209.
- [72] *Página oficial de la estación ISIS del sincrotrón BESSY II*. https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama_output?modus=einzel&sprache=en&gid=1671.
- [73] UK Surface Analysis Forum. *Página de descargas*. <http://www.uksaf.org/software.html>.
- [74] G. Moretti. *The contribution of X-ray photoelectron and X-ray excited Auger spectroscopies in the characterization of zeolites and of metal clusters entrapped in zeolites*. Zeolites, 14(6):469 – 475, 1994.
- [75] Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, y Cedric J. Powell. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, SRD 20 v.4.1*. <http://srdata.nist.gov/xps/>, 2012.
- [76] E. S. Shpiro, W. Grünert, R. W. Joyner, y G. N. Baeva. *Nature, distribution and reactivity of copper species in over-exchanged Cu-ZSM-5 catalysts: an XPS/XAES study*. Catalysis Letters, 24(1-2):159–169, 1994.
- [77] Marcos García Fernández, Ana Iglesias Juez, y Anna Kubacka. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, capítulo 10: *Espectroscopías de absorción de rayos X (XES y XAFS: EXAFS Y XANES)*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, segunda edición, 2012.
- [78] W. Gudat y C. Kunz. *Close similarity between photoelectric yield and photoabsorption spectra in the soft-X-ray range*. Physical Review Letters, 29(3):169–172, 1972.
- [79] B. H. Frazer, B. Gilbert, B. R. Sonderegger, y G. D. Stasio. *The probing depth of total electron yield in the sub-kev range: Tey-xas and x-peem*. Surface Science, 537(1-3):161 – 167, 2003.
- [80] T. Guo y M. L. Denboer. *Extended X-ray-absorption fine structure: Direct comparison of absorption and electron yield*. Physical Review B, 31(10):6233–6237, 1985.

- [81] Peter R. Griffiths y James A. de Haseth. *Fourier transform infrared spectroscopy*. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. Wiley-Interscience, 1968.
- [82] Jr. Jerry Workman y Art W. Springsteen, editores. *Applied spectroscopy - a compact reference for practitioners*. Acedemic Press, 1998.
- [83] J. W. Cooley y J. W. Tukey. *An algorithm for machine calculation of complex fourier series*. Mathematics of Computation, 19(90):297, 1965.
- [84] P. Kubelka y M. F. *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. Zeitschrift für technische Physik, 12(593), 1931.
- [85] P. Kubelka. *New contributions to the optics of intensely light-scattering materials*. Journal of the Optical Society of America, 38(5):448-457, 1948.
- [86] P. Kubelka. *New contributions to the optics of intensely light-scattering materials .2. nonhomogeneous layers*. Journal of the Optical Society of America, 44(4):330-335, 1954.
- [87] J. Sirta, S. Phanichphant, y F. C. Meunier. *Quantitative analysis of adsorbate concentrations by diffuse reflectance FT-IR*. Analytical Chemistry, 79(10):3912-3918, 2007.
- [88] Engineering Information Center Florida International University. *The Kubelka-Munk Theory of Reflectance*. <http://web.eng.fiu.edu/~godavart/bme-optics/kubelka-munk-theory.pdf>.
- [89] *Página oficial de OPUS*. <http://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/opus-software/overview.html>.
- [90] Douglas A. Skoog, F. James Holler, y Timothy A. Niemani. *Principles of instrumental analisis*. Harcourt Brace College, quinta edición, 1998.
- [91] Museo Nacional de Ciencias Naturales - CSIC. *Espectrometría de masas*. http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/espectrometria_de_masas.pdf.

3.1. Introducción a la química computacional

La química computacional es una rama de la ciencia que emplea computadoras para resolver problemas químicos. La resolución es llevada a cabo mediante cálculos teóricos de propiedades y estructuras de átomos y moléculas. Existen dos maneras de afrontar el problema: la mecánica clásica y la mecánica cuántica. La primera, derivada de las ecuaciones de Newton, describe la energía de un sistema en función de las posiciones nucleares (empleando potenciales interatómicos obtenidos de manera empírica^I), los cuales forman un campo de fuerzas (*force field*) compuesto por interacciones a corto alcance e interacciones a largo alcance^{II}; mientras que la segunda, basada en la ecuación de Schrödinger, describe la energía de un sistema en función de las posiciones (considerando interacciones núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón^{III} y las energías cinéticas de cada partícula del sistema. En ambos casos la descripción de la energía puede ser empleada para obtener otras propiedades (como la evolución del sistema con el tiempo). Por lo general los métodos clásicos son menos precisos pero conllevan un coste computacional menor, por lo que resultan especialmente útiles para tratar grandes sistemas (como proteínas).

Los cálculos cuánticos parten de la ecuación de Schrödinger, en cualquiera de sus formas en función del objetivo del cálculo (dependiente o no del tiempo, relativista o no). Ésta ecuación permite relacionar una función que describe el estado de un sistema (estático o dinámico) con sus propiedades (energía, distribución de carga, frecuencias de vibración, etc). Habitualmente se parte de la ecuación no relativista independiente del tiempo, en forma de ecuación de valores propios:

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi \quad (3.1)$$

Donde Ψ es una función de las coordenadas espaciotemporales de los electrones y las de los núcleos del sistema a estudiar, denominada función de onda. E es la energía del sistema y \hat{H} el operador hamiltoniano para el sistema tratado, que incluye términos de energía cinética de cada partícula y términos de energía potencial (de atracción o repulsión) entre cada pareja de partículas. Al tratar sistemas estables (en su estado fundamental), el objetivo es encontrar la función Ψ que minimiza la energía, definida como:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int_{tee} \Psi^* \cdot i \cdot \hbar \frac{\delta}{\delta t} \Psi \delta \tau \quad (3.2)$$

Otros métodos emplean funciones de la densidad electrónica en cada punto del espacio en lugar de la posición de cada partícula (derivados de la teoría del funcional de la densidad: DFT, *density functional theory*, sección 3.2).

Se emplee uno u otro método, la resolución exacta es imposible excepto para muy pocos casos; por lo que han de llevarse a cabo aproximaciones. En función de la calidad de la aproximación el resultado será mejor, pero el coste computacional (el tiempo y la cantidad de memoria que requiere una computadora para resolver el problema) aumenta considerablemente.

^ISe construyen para que satisfagan determinadas propiedades experimentales.

^{II}Las interacciones a corto alcance se dividen en radial, angular, torsión y torsión impropia; mientras que las de largo alcance en electrostática, Van der Waals, dipolar y de hidrógeno.

^{III}Estas interacciones pueden ser calculadas matemáticamente a partir de los principios de la mecánica cuántica (dando lugar a los métodos *ab initio*) o empíricamente empleando datos experimentales, lo que permite simplificar el proceso.

3.1.1. El concepto de superficie de energía potencial

Es posible separar la energía de un sistema en dos términos: uno potencial y otro cinético. El cinético depende directamente de la velocidad y la masa de las partículas (átomos, electrones); mientras que el potencial depende, tan sólo, de sus posiciones relativas. La superficie de energía potencial (que puede ser función de una, dos, tres o más dimensiones) representa la energía potencial de una molécula o sólido en función de su geometría (respecto de, al menos, una variable: enlace, ángulo).

Su estudio permite conocer la estabilidad de las distintas posiciones que los átomos pueden adoptar en un mismo sistema. Permitiendo determinar las configuraciones estables de estructuras atómicas o los cambios geométricos o energéticos que se producen en las transiciones entre dichas estructuras; así como las configuraciones que dan lugar a la ruptura de las moléculas o las energías necesarias para unirlos.

PUNTOS ESTACIONARIOS

Matemáticamente, los puntos estacionarios son los valores de los parámetros geométricos que anulan la primera derivada de la función de energía potencial respecto a ellos. La química estudia, esencialmente, los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial.

Mínimo: Un sistema es estable cuando se encuentra en la geometría de un mínimo (local) de la función de energía potencial. Puede haber varias geometrías estables (isómeros) para un mismo sistema, aunque es muy posible que una lo sea más que las otras (mínimo global).

Punto silla (*saddle point*): Punto estacionario que es máximo para cierto número (el orden del punto) de variables y mínimo para todas las demás. Si es máximo para una sola variable (orden 1) a la geometría se le denomina estado de transición e indica la forma (la geometría intermedia) más favorable (de menor energía) que permite a un sistema atómico pasar de un mínimo a otro (de una geometría estable a otra geometría estable).

3.2. Teoría del funcional de la densidad [1, 2]

La teoría del funcional de la densidad expresa (al igual que modelos precedentes como el de Thomas-Fermi) la energía en función de la distribución espacial de la densidad electrónica. Es decir, independientemente del tamaño del sistema se emplean como variables independientes tres coordenadas espaciales y una de espín (a diferencia de los métodos *ab initio* que la relacionan con la función de onda que depende de cuatro coordenadas por cada electrón: tres espaciales, una de espín). Una ventaja adicional es que la densidad electrónica puede ser medida experimentalmente (difracción de rayos X o difracción electrónica) al contrario que la función de onda.

La teoría comenzó con los teoremas de Hohenberg y Kohn [3] que enuncian que, para estados no degenerados, cualquier observable (como la energía) puede escribirse como un funcional^{IV} de la densidad (ρ) en el estado fundamental (EF): $E[\rho^{EF}(\mathbf{r})]$. Y que, en el estado fundamental, la densidad minimiza la energía:

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho^{EF}(\mathbf{r})} = 0 \quad (3.3)$$

Posteriormente, Levy [4] amplía la formulación a estados fundamentales degenerados y Parr [5]

^{IV}Un funcional es una función que depende de una función. La energía (E) es una función (f) de la densidad (ρ) que, a su vez, es una función (g) de las coordenadas de las partículas (\mathbf{r}). Se expresa como: $E[\rho(\mathbf{r})] \equiv f(\rho)$ donde $\rho = g(\mathbf{r})$. El resultado del funcional es un número, en este caso, un valor de energía (en las unidades correspondientes).

al estado excitado de más baja energía. Por otra parte, Kohn y Sham [6] modificaron la expresión de la energía estableciendo una serie de ecuaciones similares a las de Hartree-Fock. Conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham y con las que puede obtenerse la energía (ϵ) de cada electrón (i) del sistema en función del orbital (ψ) que le describe:

$$\hat{h}_{KS}\psi_i = \epsilon_i \cdot \psi_i \quad (3.4)$$

Ecuación válida si la función de onda electrónica total (Ψ_e) puede expresarse como un producto de funciones de onda monoelectrónicas (ψ):

$$\Psi_e = \prod_i \psi_i \quad (3.5)$$

Las cuales deben ser ortogonales entre sí:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \begin{cases} 1, & \text{si } i = j \\ 0, & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (3.6)$$

La densidad electrónica (ρ) vendría dada por la suma de las densidades de cada uno de los electrones del sistema (N):

$$\rho = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (3.7)$$

Y la energía total (E) por:

$$E = T_e + V_{Ne} + V_{ee} + W_{XC} \quad (3.8)$$

Donde la energía cinética de los electrones viene dada por:

$$T_e = \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla^2 \quad (3.9)$$

Y en la que V_{Ne} es el potencial externo al que están sometidos los electrones (provocado por los átomos) y V_{ee} el potencial culombiano (repulsivo) entre electrones:

$$V_{ee} = -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.10)$$

El último término, W_{XC} , es el de correlación e intercambio^V, compuesto a su vez de:

$$W_{XC} = \sum_i^N \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \sum_i^N \mu_{XC}[\rho(\mathbf{r}_i)] + \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \{\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \mu_{XC}[\rho(\mathbf{r})]\} d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

^VLas energías de correlación e intercambio son las obtenidas al considerar, respectivamente, los huecos de Culomb y Fermi. El primero está causado por la repulsión entre dos electrones con el mismo espín, y conduce a la disminución de la probabilidad de encontrar a un electrón en las cercanías de otro [7]. El segundo, en cambio, se origina de la imposibilidad de que existan dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales (principio de exclusión de Pauli [8], que implica la antisimetría de la función de onda [9,10]), y que conlleva la disminución de la probabilidad de encontrar a un electrón próximo a otro con el mismo espín; la cual es nula si ambos se encuentran en el mismo punto del espacio.

Donde ϵ_{XC} es la energía de correlación e intercambio por electrón en el gas de electrones uniforme de densidad ρ y μ_{XC} es la contribución de correlación e intercambio al potencial químico del mismo gas de electrones:

$$\mu_{XC} = \frac{\partial \rho(\mathbf{r}_i) \cdot \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}_i)]}{\partial \rho(\mathbf{r}_i)} \quad (3.12)$$

Cabe destacar que algunos de los términos de la ecuación 3.8 forman parte de las energías monoeléctricas (ϵ):

$$\epsilon_i = T_i + V_{\text{culombiano}}(\mathbf{r}_i) + \mu_{XC}[\rho(\mathbf{r}_i)] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{Ne}(\mathbf{r}_i) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_2|} \partial \mathbf{r}_2 + \frac{\partial \rho(\mathbf{r}_i) \cdot \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}_i)]}{\partial \rho(\mathbf{r}_i)} \quad (3.13)$$

Siendo T la energía cinética y $V_{\text{culombiano}}$ el potencial culombiano al que están sometidos los electrones. El cual puede dividirse en una contribución nuclear (V_{Ne}) y una contribución electrónica:

$$V_{\text{culombiano}}(\mathbf{r}_i) = V_{Ne}(\mathbf{r}_i) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_2|} \partial \mathbf{r}_2 \quad (3.14)$$

A pesar de ello, existe un problema hoy infranqueable en éste método: mientras que la relación entre la energía del sistema y la función de onda se conoce (ecuación de Schrödinger), la relación exacta entre la energía y la función de la densidad es desconocida, pues se desconoce la forma exacta de las expresiones de energía cinética y de correlación-intercambio. Por ello, es necesario recurrir a aproximaciones para dichas expresiones. Además, si el resultado del cálculo DFT es erróneo para un sistema dado, no hay una forma sistemática de resolver el problema; los resultados deben compararse con datos experimentales o cálculos *ab initio* de alto nivel.

3.2.1. Aproximaciones al potencial de correlación-intercambio

El potencial de correlación-intercambio puede dividirse en dos términos: uno correspondiente a la correlación y otro correspondiente al intercambio. Aunque uno y otro son independientes, suelen emplearse los mismos métodos para obtener ambos funcionales.

APROXIMACIÓN DE LA DENSIDAD LOCAL (LDA)

En esta aproximación se asume que los efectos de correlación e intercambio son locales y dependen únicamente de la densidad electrónica en cada punto. Las contribuciones a la correlación y al intercambio se tratan de forma independiente pero ambas se definen como las correspondientes a la del gas de electrones de densidad homogénea y constante. La diferencia radica en que la expresión del intercambio en el gas de electrones se conoce analíticamente mientras que la expresión de la correlación sólo se conoce para valores muy altos o muy bajos de la correlación. Por lo que se han desarrollado diversas descripciones de este último que cumplen con las condiciones límite.

La aproximación de densidad local funciona aceptablemente bien para sistemas en los que la densidad se mantiene aproximadamente constante e incluso razonablemente bien para sistemas en los que no es así pero en los que su variación con la posición no es demasiado rápida. Aunque en estos últimos se suele aplicar la aproximación de gas de electrones uniforme a porciones infinitesimales.

Con los métodos LDA mediante procesos de relajación (minimización de la energía total respecto de las posiciones atómicas) se obtienen buenas geometrías (aunque con distancias de enlace subestimadas,

sobreestimando la fortaleza de los enlaces en un tercio de su valor), buenas frecuencias de vibración y densidad de carga razonable (excepto en las regiones cercanas al núcleo). No son adecuados para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables.

APROXIMACIÓN DE LA DENSIDAD DE ESPÍN LOCAL (LSDA)

En este caso se procede igual que en el anterior excepto porque se definen dos densidades electrónicas para dos orientaciones de espín electrónico: una α y otra β . Aunque se definen (y minimizan) por separado, las energías de unos y otros electrones no son independientes pues cada una depende de la densidad de la otra. Es imprescindible para el tratamiento de sistemas de capa abierta, en la que ambas densidades no son iguales.

APROXIMACIÓN DE GRADIENTE GENERALIZADO (GGA) [11–14]

En esta aproximación se considera que los efectos de correlación e intercambio dependen de la densidad y la derivada de la densidad en cada punto (es decir, de la densidad y su variación alrededor de cada punto). Generalmente lo que se hace en este caso es añadir a las expresiones de L(S)DA sendas correcciones a los términos de intercambio y correlación. Correcciones para las que se han propuesto muchas formas.

Con los métodos GGA se obtienen, respecto a los LDA, mejores frecuencias y densidades de carga y, generalmente, mejores geometrías (sobreestimando las distancias interatómicas y subestimando las energías de enlace y cohesión, aunque con un error menor que el de LDA). Funcionando razonablemente bien con sistemas con puentes de hidrógeno (no así con enlaces de Van der Waals) y reduciendo los errores obtenidos en predicciones termoquímicas.

APROXIMACIÓN DE GRADIENTE GENERALIZADO *meta* (META-GGA)

Los funcionales meta-GGA mejoran la aproximación GGA empleando un término de densidad de energía cinética. Las interacciones se redefinen como funcionales de esta densidad de energía cinética (que viene determinada por la laplaciana, segunda derivada, de la densidad electrónica).

FUNCIONALES HÍBRIDOS

Los funcionales híbridos están basados en la asunción de que los efectos de intercambio reales se encuentran a medio camino entre los descritos por los funcionales GGA y el descrito por el método Hartree-Fock. En esta aproximación se combina un funcional de intercambio GGA con la integral de intercambio de Hartree-Fock, empleando un parámetro que determina la importancia relativa ($E_X = (1 - \lambda) \cdot E_X^{GGA} + \lambda \cdot E_X^{HF}$ con $0 \leq \lambda \leq 1$).

CORRECCIÓN DE AUTOINTERACCIÓN [15, 16]

El funcional de la densidad está estrictamente libre de autointeracciones (los orbitales atómicos no interaccionan consigo mismos) pero no así en estos métodos de aproximación al mismo (LDA, LSDA, GGA) dando como resultado una energía de correlación no nula en sistemas monoeléctricos. Sin embargo, el efecto de estas autointeracciones puede ser corregido restando a la energía total el error cometido (E_{error}) para cada orbital (i):

$$E_{error, i}[\rho_i] = E_{HF, i}[\rho_i] + W_{XC, i}[\rho_i, 0] \quad (3.15)$$

Donde E_{HF} es la energía Hartree-Fock (interacción electrostática) y W_{XC} el potencial de correlación intercambio que aquí depende únicamente de una densidad (ρ_i). Evidentemente, para el funcional exacto el error es nulo.

FUNCIONALES HÍBRIDOS

Los funcionales híbridos representan una clase de aproximación de la energía de correlación-intercambio en los que parte del intercambio se incluye de manera exacta (con la teoría Hartree-Fock) incluyendo una correlación y otro término de intercambio con otros métodos: bien *ab initio*, bien empíricos.

MÉTODO DE HUBBARD PARA LA CORRECCIÓN DE LA CORRELACIÓN ELECTRÓNICA [17–21]

Tanto los métodos basados en LDA como en GGA hacen un tratamiento deficiente de la correlación electrónica para sistemas muy correlacionados (manifestándose, por ejemplo, en la mencionada autointeracción). Consecuencia de que la descripción de las interacciones electrónicas están basadas en el modelo del gas de electrones, un sistema muy poco correlacionado.

En concreto, al emplear estos métodos para tales sistemas surgen problemas al describir la estructura electrónica, obteniéndose una deslocalización electrónica mayor que la experimental, propiedades magnéticas incorrectas y que el gap entre la banda de valencia y la de conducción es menor de lo que debería^{VI} (o incluso que no hay gap, obteniéndose un metal cuando se estudia un material aislante [22]).

Para intentar corregir esta descripción de la correlación, el método de Hubbard incluye un término adicional en el término de correlación-intercambio. Éste término es una expresión del tipo Hartree-Fock para las interacciones electrónicas efectivas (E_{HF}).

Pero, dado que el funcional LDA o GGA (W_{GGA}) contiene también un término de contribución a la interacción electrónica, éste (E_{dc}) debe de ser sustraído de la ecuación para que no sea contado dos veces^{VII}:

$$W_{GGA+U} = W_{GGA} + E_{HF} - E_{dc} \quad (3.16)$$

Donde,

$$E_{dc} = \frac{U}{2} \rho \cdot (\rho - 1) - \frac{J}{2} \sum_{\alpha} \rho^{\alpha} \cdot (\rho^{\alpha} - 1) \quad (3.17)$$

En la que U y J son el parámetro de interacción coulombiana efectivo y el parámetro de interacción de intercambio efectivo, respectivamente. En la aproximación de Dudarev [23] el término de corrección se escribe en función de la diferencia U-J:

$$E_{dc} = \frac{U - J}{2} \sum_{\alpha} \left[\sum_j \rho_j^{\alpha} - \sum_{k,l} \rho_k^{\alpha} \rho_l^{\alpha} \right] \quad (3.18)$$

^{VI}Aunque en el cálculo del gap, además de la autointeracción en sistemas muy correlacionados, también influye el problema de la discontinuidad de la derivada: según la teoría (DFT) la derivada de la energía total con respecto del número total de electrones del sistema (N) debe ser discontinua para valores enteros de N pero, todas las expresiones LDA o GGA son funciones continuas de derivada continua. El término de Hubbard introduce una discontinuidad de este tipo, corrigiendo el problema de la discontinuidad de la derivada.

^{VII}El subíndice dc significa *double-counting*, contado dos veces.

En definitiva, con un coste computacional relativamente bajo se obtiene un método que trata explícitamente la correlación electrónica. El problema principal consiste en determinar el valor correcto del parámetro U (o de la diferencia $U-J$). Para lo cual existen dos formas de hacerlo: una realizando un estudio (para cada átomo) sobre el sistema a tratar, buscando que se obtenga un valor adecuado de cierta propiedad (geometría, energía superficial, etc.) en comparación con el obtenido experimental o teóricamente empleando métodos *ab initio* de alto nivel (como CCSD(T)^{VIII}); y otra a través de un método puramente DFT (internamente consistente e independiente de la base) basado en escribir la energía del sistema como una función de la ocupación de las posiciones de Hubbard (como una función del valor de U , de manera que la variación de U se incluye en el ciclo autoconsistente) [24].

Existe además un problema en este método: la posibilidad de que los electrones ocupen orbitales d o f con una energía superior (metaestables), en lugar del orbital de menor energía. El resultado puede diferir del estado fundamental en varios electronvoltios por unidad de fórmula, pero no es fácilmente distinguible de éste a través de la inspección de las propiedades físicas predichas (energía total, gap entre bandas). Para evitar el problema existen dos procedimientos: el primero consiste en incrementar el valor de U desde 0 (en saltos de, por ejemplo, 0,5 eV) [25]; y el segundo consiste en relajar la estructura tras definir desde el principio la ocupación de los orbitales (f o d), y volver a relajar el sistema (sin controlar la ocupación) para, de esta manera, obtener una energía adecuada [26]; proceso que hay que repetir para diferentes ocupaciones (obteniendo un resultado más seguro pero a costa de un tiempo mayor).

CORRECCIÓN A LA INTERACCIÓN DE DISPERSIÓN (VAN DER WAALS) [27, 28]

Es posible mejorar las distancias moleculares en sistemas dominados por fuerzas de Van der Waals (o en aquéllos en los que estas fuerzas tienen una gran relevancia) mediante la modificación del funcional de correlación o mediante la incorporación de un término adicional a la energía (HF o DFT) que mejore los potenciales interatómicos (el cual puede obtenerse de manera empírica o semiempírica).

3.2.2. Ventajas y desventajas de la teoría del funcional de la densidad

La principal desventaja de esta teoría en su modo habitual es que si un potencial de correlación e intercambio no da los resultados esperados, no hay forma sistemática de mejorarlo. Además, trata de forma incorrecta los sistemas monoelectrónicos, los enlaces débiles, la predicción de si una especie molecular se disocia en especies radicalarias o en pares de iones, y la energía correspondiente.

Entre las ventajas se encuentra la incorporación de un mejor tratamiento de la correlación electrónica a un coste reducido, la obtención de la densidad con características típicas de las que se obtienen con cálculos de alto nivel y de buenos valores para la geometría, el momento dipolar, las frecuencias de vibración y buena estimación de termoquímica y barreras de reacción.

3.3. Sistemas periódicos

En el estudio de sistemas periódicos se dan algunas particularidades que hacen el trabajo diferente respecto al de moléculas o grupos de átomos. En primer lugar no puede aislarse una unidad del compuesto a tratar pero, puede analizarse la simetría del sistema para localizar la unidad mínima de repetición (a partir de la cual se puede crear todo el sistema). Lo que implica diferentes condiciones de

^{VIII} *Couple-Cluster* es un método *ab-initio* en el que se consideran todas las posibles excitaciones del sistema para determinar la función de onda (en la práctica se trunca la expresión a un número limitado de excitaciones simultáneas: una (*single*, S), dos (*double*, D), etc.). A diferencia de otros métodos *ab-initio* (Hartree-Fock o interacción de configuraciones (*configurations interaction*, CI)) es consistente con el tamaño. Dado el coste computacional de estudiar excitaciones triples, éstas suelen aproximarse con métodos perturbativos (menos precisos pero mucho menos costosos).

contorno: mientras que una molécula se trata aislada (rodeada por espacio vacío), la unidad mínima en un sistema periódico tiene (en al menos una dirección) otras unidades adyacentes (que forman, en conjunto, el sistema estudiado). Esta prolongación infinita del sistema permite sustituir las funciones localizadas habitualmente empleadas en los cálculos moleculares (gaussianas, Slater) por funciones deslocalizadas (ondas planas), equivalentes a una descomposición de las funciones monoelectrónicas en series de Fourier tridimensionales. En el caso particular de emplear estas últimas en sistemas periódicos en una o dos dimensiones (pero no en tres) surge el problema de definir el espacio vacío entre sistemas: mientras que al estudiar moléculas, el espacio vacío se extiende hasta el infinito, en los sistemas periódicos el vacío es limitado, no pudiendo considerarse infinito (la repetición de las unidades mínimas tiene lugar en las tres dimensiones, por lo que la separación en las direcciones no periódicas debe especificarse de forma explícita).

3.3.1. Funciones de base: Ondas planas

Cualquier función puede ser expandida como una combinación lineal de funciones de base ^{IX}. En química teórica puede aplicarse este principio para describir la función de onda monoelectrónica (ψ):

$$\psi = \sum_i^{\infty} c_i \cdot \chi_i \quad (3.19)$$

Donde c_i es el coeficiente que corresponde a la función χ_i (que representa cada uno de los espinorbitales). Evidentemente, la suma debe ser truncada en algún momento, dado que no es posible manejar conjuntos infinitos.

Para el estudio de sistemas atómicos y moleculares (y, en ocasiones, también cristales periódicos) se emplean funciones centradas en los átomos que representan orbitales atómicos. Pero además, cada una de estas funciones que describe un espinorbital puede, a su vez, ser expandida en una nueva base para mejorar la descripción del mismo (sin que esta expansión tenga sentido físico):

$$\chi = \sum_j d_j \cdot \phi_j \quad (3.20)$$

Lo más común es emplear (para las funciones ϕ) funciones gaussianas o de Slater (las primeras son más sencillas de integrar y las segundas describen mejor la densidad electrónica cerca del núcleo y la forma asintótica lejos del núcleo, al menos para los estados ocupados de mayor energía). Dado que cada orbital presenta propiedades diferentes y tiene un peso diferente en el comportamiento del sistema, cada uno puede describirse con un número diferente de funciones. Lo que permite aumentar la precisión de los cálculos en el núcleo o en los electrones de valencia según interese.

Sin embargo, para el estudio de sistemas con periodicidad traslacional es preferible emplear funciones de base deslocalizadas. Es decir, funciones que no están centradas en ningún punto del espacio estudiado, sino que se extienden hasta y desde el infinito, como las ondas planas.

Las ondas planas son aquéllas que se desplazan en una única dirección y tienen una frecuencia constante. Matemáticamente, es una función del tipo:

$$u(\vec{x}, t) = a \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \quad (3.21)$$

^{IX} Las funciones de base son un conjunto completo e infinito de funciones linealmente independientes y ortogonales entre sí.

Donde a es la amplitud (compleja), i el número imaginario, \vec{k} el vector de onda (el que indica la dirección de propagación de la onda), w la frecuencia angular y \vec{x} y t las coordenadas espaciales y temporal, respectivamente. Por lo tanto, en un modelo cristalino periódico, en el que la función de onda electrónica se describe como el producto de las funciones monoelectrónicas (ecuación 3.5), cada función monoelectrónica puede descomponerse en ondas planas (lo que equivale a desarrollarla en una serie de Fourier), describiéndola de la siguiente forma:

$$\psi = \sum_j^{\infty} d_j \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (3.22)$$

Donde \mathbf{G} son los vectores de la red recíproca^X y \mathbf{k} los vectores momento restringidos al interior de la primera zona de Brillouin^{XI} correspondiente a la red cristalina.

Como en cualquier desarrollo en serie de Fourier, se eliminan las funciones de mayor frecuencia espacial (pues al aumentar ésta, los coeficientes de expansión correspondientes se aproximan a cero). Sin embargo, en química, es más usual describir la frecuencia de corte en términos de la energía cinética que tendrían un electrón libre moviéndose como una onda plana con la periodicidad espacial que viene dada por la ecuación (la cual se da en unidades atómicas):

$$E_k^{ondaplana} = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (3.23)$$

Por lo que se eliminarán todas aquéllas que cumplan:

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}| > 2 \cdot \sqrt{E_k^{limite}} \quad (3.24)$$

Donde E_k^{limite} es la energía cinética a partir de la cual se desprecian las ondas planas.

3.3.2. Pseudopotenciales

La desventaja de utilizar ondas planas es que para describir funciones cuyas derivadas espaciales pueden alcanzar valores muy altos se necesita gran cantidad de ellas; al tener que incluir frecuencias muy altas, hay muchos coeficientes que determinar. En el caso de los átomos, el alto potencial de las regiones cercanas al núcleo es un ejemplo de esto: para describir correctamente la función de onda electrónica en estas regiones se necesitan muchas ondas planas.

Para evitar el coste que supone emplear tantas funciones se utiliza una técnica similar a la usada en átomos y moléculas basada en emplear un número de funciones diferentes según la importancia del orbital. En este caso se sustituye el efecto de las funciones de los electrones de las capas internas de los átomos por potenciales ficticios (llamados pseudopotenciales), que son no nulos sólo dentro de un determinado radio y fijos para cada átomo, y que han sido calculadas previamente sobre un

^X El espacio recíproco es la transformada de Fourier del espacio real (siendo la transformada de Fourier la representación de una función periódica como una suma de funciones seno y coseno). En el caso particular de sistemas cristalinos, la representación de la red cristalina del espacio real (llamada red directa) en el espacio recíproco se denomina red recíproca. Los vectores de base que definen la red recíproca se construyen de la siguiente manera: su dirección es perpendicular a un conjunto de planos de la red directa (definidos por dos vectores de base de esta red) y su módulo es el inverso de la distancia interplanar para ese conjunto.

^{XI} La primera zona de Brillouin es la celda primitiva del espacio recíproco y está formada por todo el espacio que está más próximo a determinado punto de la red (el centro de la celda) que a cualquier otro. La zona irreducible es el espacio de la primera zona de Brillouin que carece de simetría (se obtiene aplicando las operaciones de simetría del sistema a la celda primitiva).

átomo modelo (empleando el mayor nivel de precisión posible, que incluye efectos relativistas). Y las funciones de los electrones de valencia se sustituyen por pseudofunciones, haciéndose de tal modo que, al resolver las ecuaciones modificadas (en que se omiten los electrones internos y se reemplazan por los pseudopotenciales), las funciones de los electrones de valencia reproducen los niveles de energía obtenidos para el átomo modelo. Las pseudofunciones y las funciones del modelo (en el que todos los electrones se describen con ondas planas) sólo se diferencian en la región próxima al núcleo: las pseudofunciones son diseñadas para que carezcan de nodos y tengan una forma relativamente suave; de esta forma es menor el número de ondas planas (y coeficientes) necesarias para una correcta descripción de la función electrónica. El método basado en estos pseudopotenciales puede entonces extenderse a sistemas poliatómicos, como las moléculas y los sólidos.

Para mejorar los primeros pseudopotenciales obtenidos mediante cálculos atómicos *ab initio*, se crearon otros que solucionaban los problemas de la normalización de la región interna y el potencial extremadamente repulsivo en el origen (*norm-conserving*, que conservan la norma) [29]. Estos pseudopotenciales cumplen que los resultados obtenidos con ellos coinciden con los de los potenciales reales en:

- los autovalores de los niveles de valencia para la configuración prototipo elegida
- la forma de las funciones de onda (más allá del radio interno considerado)
- la integral de la densidad de carga para cada estado de valencia, entre cero y un radio superior al radio interno considerado
- las derivadas de la función de onda y su primera derivada (más allá del radio interno considerado)

Posteriormente se desarrollaron los denominados ultrasuaves (*ultrasoft pseudopotentials*) [30], caracterizados (por definición) por:

- el pseudopotencial toma la forma de una suma de varios términos
- es local y se desvanece fuera de la región interna (al igual que ocurre en los anteriores)
- las propiedades dispersivas y sus derivadas de la energía son, por construcción, correctas a diversas energías que abarcan los estados ocupados; la transferabilidad puede ser sistemáticamente mejorada incrementando el número de estas energías
- la condición de conservación de la norma se elimina para poder optimizar la suavidad de la función de onda
- el pseudopotencial mismo se involucra en el proceso autoconsistente, mejorando la transferabilidad con respecto a cambios en las configuraciones de carga.

Estos pseudopotenciales permiten reducir el número de funciones (ondas planas) necesarias. El coste computacional es netamente favorable aún cuando su uso incluye términos adicionales en el hamiltoniano. Sin embargo, poseen dos grandes desventajas: en primer lugar toda la información electrónica próxima al núcleo se pierde (que puede afectar al cálculo de parámetros como el gradiente del campo eléctrico); y en segundo lugar no puede conocerse *a priori* si el método resulta o no fiable.

3.3.3. El método PAW [31, 32]

Posteriormente fue diseñado el método PAW (*projector augmented wave*, onda aumentada por proyectores) que resulta ser más eficiente y fiable que el anterior método de pseudopotenciales ultrasuaves y tiene un coste computacional parecido. Esta aproximación combina la versatilidad de

LAPW^{XII} con la simplicidad de la pareja pseudopotenciales y ondas planas; proporcionando la función de onda completa que no resulta accesible con los métodos de pseudopotenciales.

El espacio alrededor del átomo se divide en esferas, cada una con una función de onda diferente; de forma que la función de onda real puede obtenerse aplicando ciertas funciones de proyección a las funciones parciales atómicas. Se cumplen los siguientes requisitos:

- Cada función de proyección está localizada en una de las esferas.
- Fuera de la esfera las pseudofunciones son iguales a las funciones reales.
- Las funciones de proyección son ortogonales a las pseudofunciones.

Además, para mejorar la descripción del interior atómico, se añaden dos correcciones a la función de onda (que sólo se aplican en la región interna); de manera que la función de onda total es igual a la función real (*all-electrons*, con todos los electrones) en el interior atómico.

3.3.4. Puntos k

Algunas propiedades de los sistemas bajo estudio (energía, densidad de estados, densidad de carga, constante dieléctrica, etc.) son más sencillas de evaluar en el espacio recíproco. Sin embargo, aún dentro del espacio recíproco las integrales en todo el espacio conllevan un coste demasiado elevado. Para simplificar el proceso, se evalúa cada integral de interés no en todo el espacio sino en un conjunto de puntos seleccionados, denominados puntos k (que, supuestamente, son una buena representación del sistema).

En general, se escoge un número de puntos para cada una de las direcciones espaciales de la celda recíproca a la celda real, de forma que el número de puntos totales sobre los que se calcularán las propiedades será el producto de los tres. Hay que tener en cuenta que, las dimensiones del espacio recíproco son inversas a las del espacio real y, por ello, las dimensiones más cortas del espacio real necesitarán mayor número de puntos k para obtener la misma precisión en la resolución de las integrales.

Es habitual (ya que reduce el tiempo de cálculo necesario) que, posteriormente a la elección del número de puntos y previamente a la evaluación de las propiedades, se determine la simetría del sistema en el espacio recíproco. Aquellos puntos k relacionados por simetría sólo se evaluarán una única vez (aunque la suma final será ponderada, por lo que contarán más que otro punto que carezca de simétricos). El número final de puntos evaluados estará comprendido en la zona irreducible de Brillouin (IBZ, *irreducible Brillouin zone*).

Existen diversas formas de elegir la malla de puntos que se empleará para los cálculos [33, 34]. Pero, en general, se emplearán puntos equidistantes (malla Monkhorst-Pack) y estando uno de ellos en el centro en la zona de Brillouin (esto último sólo es importante en celdas con geometría hexagonal). Cuanto mayor sea el número de puntos elegidos, mayor será la precisión del cálculo (pero también, mayor será el coste computacional del proceso). Hay una situación en la que el número de puntos k en una o varias direcciones del espacio no debe de ser mayor que uno: en aquellos modelos en los que existe un espacio (deliberado) entre átomos; como son moléculas, clústeres, polímeros monodimensionales y superficies. Dado que en el espacio entre dos superficies, o entre dos moléculas la densidad electrónica debe ser nula (ya que en estos casos se busca la no interacción entre ambas), definir con más precisión el espacio entre ellas carece de sentido.

^{XII}La aproximación LAPW (*linearized augmented planewave*, onda plana linealizada aumentada) consiste en dividir el núcleo en cortezas esféricas (*augmented* hace referencia al incremento de tamaño de las esferas), cada una con una función de onda (que es parte de una función de onda atómica) con funciones de unión entre las esferas. Las funciones parciales y las de unión se ajustan en los límites de las esferas.

Los puntos k pueden recibir nombres especiales en función de su situación en el espacio recíproco. Así, al punto situado en el centro de la celda se le denomina Γ (*gamma* mayúscula). El nombre del resto de puntos depende del sistema cristalino estudiado pero se asignan nombres a aquéllos situados en vértices, centros de caras y aristas.

3.4. Cálculo de propiedades

En el presente trabajo se ha empleado la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para tratar los efectos de correlación e intercambio en la parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [13] empleando el método PAW (el cuál incluye 4 electrones de valencia en los átomos de carbono, 6 en los de oxígeno, 11 en los de cobre y 12 en los de cerio). A esta aproximación se aplicó la corrección de Hubbard; para la cuál se ha empleado un valor de U igual a 4,5 eV para el cerio y 7 eV para el cobre, valores empleados anteriormente en otros trabajos y con los que se han obtenido valores adecuados de estructuras, energías, densidades electrónicas, etc. en óxidos de cerio [35, 36] y de cobre [37, 38]. La energía cinética de las ondas planas se limitó a 450 eV, pues se determinó que era suficiente para alcanzar la convergencia en el parámetro de red (a 0,00001 Å) y en la energía total (a 0,001 eV). El número de puntos k empleado se varió en cada cálculo según las necesidades (éste se indica en cada apartado correspondiente de la sección 5).

3.4.1. Procedimiento de cálculo: optimización de la geometría [39]

Para determinar la geometría más favorable de un sistema dado es preciso realizar una serie de operaciones, generalmente de forma iterativa. Al emplearse métodos numéricos para aproximar la solución de ecuaciones que no pueden resolverse, puede emplearse el resultado obtenido para reevaluar la ecuación. Lo que conduce a un nuevo resultado (esperablemente) mejor que el anterior. El ciclo se repite hasta la convergencia de dos resultados seguidos (por debajo de un error previamente establecido).

Por lo general, un cálculo mecanocuántico de optimización de geometría consta de dos ciclos autoconsistentes: uno en el que se determina la distribución electrónica y otro en el que se determinan las posiciones atómicas (completándose el primero dentro de cada etapa del segundo).

En el caso del programa VASP con las opciones empleadas en el presente trabajo, para la relajación de un modelo dado (que consiste básicamente en el cálculo del estado fundamental de Kohn-Sham) el proceso es el siguiente:

1. Generación de las funciones de onda de prueba y de la densidad de carga. Se comienza con un conjunto de vectores de prueba (Ψ_e) creados con números aleatorios que representan a los electrones. La densidad de carga se obtiene a partir de ellos (ecuación 3.7).
2. Cálculo del potencial de correlación e intercambio según la ecuación 3.16 (que implica el cálculo de W_{GGA} , E_{HF} y E_{dc}).
3. Determinación del hamiltoniano y de la ecuación de Schrödinger, según la ecuación 3.8.
4. Relajación electrónica, obtención de la función de onda (Ψ_e) empleando alguno de los varios tipos de algoritmos posibles: el esquema iterativo Davidson-block, la RMM-DIIS (*residual minimization method direct inversion in the iterative subspace*) o una mezcla de ambos métodos (un primer paso de Davidson seguido de los pasos RMM-DIIS que hagan falta). Se optimizan las autofunciones (mediante la diagonalización iterativa del hamiltoniano).

5. Obtención de la energía libre (E_{libre}) en función de las ocupaciones parciales^{XIII}. Para definir las ocupaciones parciales existen varios métodos diferentes según el objetivo del cálculo. El método conocido como difuminado gaussiano, *gaussian smearing*, es útil para celdas grandes, con pocos puntos k y, en general, para materiales semiconductores o aislantes; o para determinar frecuencias de vibración. La energía libre se expresa como:

$$E_{libre}^G = E - \sum_i \sigma \cdot S[f(i)] \quad (3.25)$$

Donde σ es el parámetro de difuminado (*smearing*) e i son las posibles ocupaciones parciales consideradas. Y las ocupaciones parciales se definen como:

$$f(\epsilon_{i\mathbf{r}}) = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_F}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (3.26)$$

El método de Methfessel-Paxton [40] a orden 0 es igual al anterior, pero a órdenes superiores (1, 2) resulta apropiado para cristales metálicos (celdas primitivas). En este caso, la función es sustituida por un conjunto completo de funciones de Hermite (H) ortogonales y la energía libre queda expresada como:

$$E_{libre}^{MP}(N) = E - \sum_i \sigma \cdot f(\epsilon_{i\mathbf{r}}) - \sum_i \sum_{n=1}^N \sigma \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{(-1)^2}{n! 4^n \sqrt{\pi}} \right) \cdot H_{2n} \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_F}{\sigma} \right) \cdot \exp \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_F}{\sigma} \right)^2 \quad (3.27)$$

Donde ϵ_i es la energía obtenida para la ocupación parcial i y ϵ_F la energía del nivel de Fermi^{XIV}. Por otra parte, para el cálculo de densidad de estados y cristales (no metálicos) es preferible emplear el método de tetraedros con correcciones de Blöchl [41], en el que se define la energía libre como:

$$E_{libre}^{TB} = E - \sum_i \omega_{i\mathbf{k}} \cdot \sigma \cdot S[f(\epsilon_{i\mathbf{r}})] \quad (3.28)$$

Donde ω es un factor de peso (para cada banda y punto k):

$$\omega_{i\mathbf{k}} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{BZ}} w_j(\mathbf{r}) \cdot f(\epsilon_{i\mathbf{r}}) \quad (3.29)$$

Donde V_{BZ} es el volumen de la zona de Brillouin y

$$w_j(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{para el punto } k_j \text{ y equivalentes} \\ 0, & \text{para el resto de puntos de la malla} \end{cases} \quad (3.30)$$

6. Obtención de la nueva densidad de carga (ecuación 3.7).

7. Mezcla de la última densidad de carga obtenida (ρ_n) con las anteriores según el esquema de

^{XIII} Emplear ocupaciones parciales disminuye el número de puntos k necesarios para calcular de forma precisa la estructura de bandas (especialmente en metales). De otra forma, la convergencia es extremadamente lenta al evaluar la integral sobre funciones discontinuas (alrededor del nivel de Fermi). La aproximación consiste en sustituir la función escalonada (S) de Dirac (que toma un valor de 1 para niveles inferiores o iguales al de Fermi y 0 para niveles superiores) por otra más suave: $S[f(i)]$.

^{XIV} La energía del nivel de Fermi es la energía del nivel más alto ocupado en determinado sistema a 0 K, y viene dada por: $E_F = \frac{h^2}{8 \cdot m_e} \cdot \left(\frac{3 \cdot n}{\pi} \right)^{2/3}$, siendo h la constante de Planck, m_e la masa del electrón y n la concentración de electrones libres en el sistema.

mezcla de Pulay [42] para obtener la próxima densidad de carga (ρ_{n+1}) a emplear en el ciclo:

$$\rho_{n+1} = \sum_{i=n-m}^n c_i \rho_i \quad (3.31)$$

Donde m es el número máximo de pasos previos considerados para la mezcla de densidades (en el trabajo actual, 45) y $\sum_i c_i = 1$ (se ha empleado un factor de peso igual a 1000, lo que quiere decir que $c_i = 1000 \cdot c_{i-1}$, con $2 \leq i \leq 45$).

Tras la obtención de la nueva densidad de carga, si la diferencia de la energía libre total obtenida con las dos últimas densidades electrónicas es superior al criterio establecido (10^{-4} eV en el presente trabajo) se vuelve al paso 2; y si es inferior se sigue con el paso 9.

8. Seguidamente se evalúan las fuerzas sobre los átomos, la energía de la estructura de bandas y la posibilidad de modificar las coordenadas atómicas y las dimensiones de la celda. En el presente trabajo se ha considerado modificar estas últimas en el estudio de los cristales (pero no en las superficies ni en el resto de modelos), mientras que las coordenadas atómicas se han cambiado en todos los modelos (pero no para todos los átomos, como se mostrará en el capítulo correspondiente: 5).

Las fuerzas (F) se definen como la derivada de la energía total con respecto a las posiciones nucleares y se calculan según el teorema de Hellman-Feynman [43] (que relaciona la derivada de la energía total respecto a un parámetro con el valor esperado de la derivada del operador hamiltoniano con respecto al mismo parámetro):

$$F \equiv \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_i} = \left\langle \Psi_e \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_i} \right| \Psi_e \right\rangle \quad (3.32)$$

En caso necesario, el movimiento de los iones puede determinarse de varias formas. En el presente trabajo se han empleado tres métodos en función de las necesidades particulares del cálculo. Para la búsqueda de mínimos locales se ha empleado el método de gradientes conjugados, el cual puede emplearse como método iterativo (en sistemas con muchas variables) y permite determinar las coordenadas que minimizan las fuerzas. Consiste en evaluar las fuerzas iniciales (F_0), según las coordenadas iniciales (R_0) y, habiendo escogido una longitud de paso, recalculan las coordenadas según la fuerza a la que es sometido cada átomo y la correspondiente energía del sistema en la nueva configuración. Posteriormente se evalúa el mínimo aproximado de la energía con una interpolación cúbica considerando los cambios en la energía total y en las fuerzas, obteniendo una corrección a las coordenadas obtenidas. Se repite entonces el cálculo de coordenadas (según la última corrección) y la nueva corrección para esta configuración, ciclo que se repite hasta que se cumple la condición establecida (como se ha mencionado, bien en función de la energía libre total, bien en función de las fuerzas sobre los átomos).

La técnica de dinámica molecular permite una exploración más amplia de posibles mínimos de energía, pues simula la evolución del sistema con el tiempo (no se escoge minimizar la energía sino un tiempo máximo durante el cual se seguirán los cambios en las coordenadas atómicas). Ésta consiste en describir las posiciones atómicas (R) de manera clásica (como funciones de la velocidad que dependen, a su vez, de las fuerzas):

$$R_i(t) = R_i^0 + V_i \cdot t = R_i^0 + \frac{F_i}{M_i} \cdot t \quad (3.33)$$

Donde R_i^0 es la posición inicial de la partícula, V_i su velocidad, M_i su masa. Puesto que las

fuerzas varían con las posiciones nucleares, el proceso consiste en calcular la velocidad, elegir un tiempo (t) y determinar las nuevas posiciones (y la energía libre total del sistema), para volver a recalcular las fuerzas con las nuevas coordenadas.

Por último, el método de diferencias finitas consiste en calcular la segunda derivada de la energía respecto a las coordenadas atómicas (matriz Hessiana: $H = \frac{\partial^2 E}{\partial^2 R_i}$), de cuya diagonalización se obtienen los modos y frecuencias de vibración.

Tanto cuando se emplea el método de gradientes conjugados como cuando se emplea el de dinámica molecular, tras la obtención de la nueva geometría se comprueba si se cumple el criterio establecido (en el presente trabajo, que la diferencia de energía libre total entre dos geometrías consecutivas sea inferior a 10^{-1} eV) se pasa al punto 9; si no, se vuelve al paso 2 (para minimizar la energía según la densidad electrónica en la nueva configuración). En ocasiones en lugar de la energía libre total se evalúan las fuerzas sobre los átomos (siendo el criterio que la suma de los valores absolutos de éstas sea inferior a cierto valor).

9. Finalmente se calcula cualquier otra propiedad de interés.

3.4.2. Densidad de estados [44, 45]

En el contexto de sólidos periódicos, la densidad de estados se define como una función de la energía y es el número de estados que pueden ser ocupados por los electrones del sistema por unidad de volumen en un intervalo de energía dado. El producto de la densidad de estados y la función de Fermi permite obtener la población electrónica en cada nivel de energía.

Al emplear ondas planas como funciones de base, no es posible obtener directamente, con el resultado de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, información de la localización de estados electrónicos en el espacio real: la deslocalización de las ondas planas lo impide. Toda información obtenida estará referida al espacio recíproco (definido por los vectores k).

Es posible, sin embargo, resolver la densidad de estados sobre parte del sistema (átomos) o incluso sobre los diferentes orbitales atómicos. El programa empleado (VASP) da esos valores mediante proyecciones de la función de onda dentro de las esferas atómicas (las esferas del método PAW), y sobre los distintos armónicos esféricos. Cuando así se hace, se denomina PDOS (*partial density of states*, densidad de estados parcial). En el caso de considerar electrones desapareados se pueden obtener, también, funciones diferentes para los dos componentes de la orientación de espín.

3.4.3. Niveles electrónicos: desplazamientos de energía [46]

La energía necesaria para extraer un electrón del nivel en el que se encuentra se denomina energía de enlace del nivel correspondiente. Experimentalmente, las energías de enlace de los niveles internos se determinan excitando los electrones mediante rayos X y determinando su energía cinética de salida para evaluar la energía de enlace (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X). En los cálculos de mecánica cuántica, la energía de cada uno de los niveles (orbitales) así como su ocupación se obtiene al evaluar la energía del sistema.

En principio, la energía de un orbital tal como se obtiene del cálculo puede relacionarse directamente con la energía de enlace experimental del electrón (teorema de Koopmans [47]) pero, en la práctica, no pueden compararse valores absolutos de niveles de energía con energías de enlace, sino variaciones en las mismas. Para ello se evalúa el desplazamiento del nivel interno (CLS, *core level shift*) respecto a un átomo de referencia. El átomo de referencia (del mismo elemento que el estudiado) debe corresponder con un átomo cuyo comportamiento es conocido y fácilmente identificable en el espectro experimental: puede emplearse un átomo en fase gas (oxígeno en O_2) o en fase sólida (cerio en el

crystal de CeO_2). Este átomo debe estar incluido en la celda sobre la que se calculan los niveles de core y su descripción debe de ser adecuada (suficiente vacío alrededor si es una molécula y suficiente sólido alrededor si forma parte de un sólido).

Para la evaluación del desplazamiento del nivel existen tres aproximaciones posibles: estado inicial, modelo del estado de transición [48] y modelo de apantallamiento completo [49]; en función de si se supone que el grado en que se completa dicha relajación (o apantallamiento del hueco) durante el período de interacción mencionado sea despreciable, significativo o casi total. Además, en los tres casos suele emplearse la aproximación Z+1 (que facilita los cálculos sin modificar significativamente los resultados, mientras no se consideren niveles poco profundos [50]). Ésta consiste en calcular el estado final sustituyendo el núcleo atómico (número atómico Z) del estado final por el del elemento siguiente (número atómico Z+1) pues, el hueco en un nivel interno provoca una carga de valencia prácticamente igual a la que provoca un protón extra en el núcleo.

En la aproximación del estado inicial (IS, *initial state*) se desprecia la relajación del estado final y el desplazamiento (E_{IS-CLS}) se calcula con los autovalores (energías ϵ) de los niveles internos habitualmente obtenidos en cualquier tipo de cálculo y, por ello, con un coste computacional muy bajo: basta con calcular los autovalores para el mismo sistema sustituyendo la carga nuclear sin necesidad de relajar los electrones y haciendo una resta para cada nivel de cada átomo; la comparación entre el valor de dicha resta obtenido para el sistema en estudio y el obtenido para el átomo de referencia da el desplazamiento dentro de esta aproximación.

$$E_{IS-CLS}^i = \epsilon_{CL}^{referencia} - \epsilon_{CL}^i \quad (3.34)$$

Esta aproximación reproduce bien las tendencias experimentales proporcionando resultados similares a los de los cálculos de estado final para los elementos más ligeros (H, O, N, Cu [46, 51, 52]); aunque no para los elementos más pesados (Pt [46]).

Los otros dos modelos (que incluyen en distintos grados los efectos de estado final) proporcionan mejores resultados al permitir la relajación de la densidad de carga en el estado final al existir una carga positiva adicional. Se diferencian, sin embargo, en la manera en que se evalúa este efecto. En el esquema del estado de transición (TS, *transition state*), el desplazamiento también se calcula en función de la energía de los niveles internos; pero haciendo el cálculo de los autovalores del sistema desplazando parte de uno de los electrones situados en el nivel de interés en la banda de valencia (de manera que se mantiene la neutralidad de carga del sistema):

$$E_{TS-CLS}^i(\eta) = \epsilon_{CL}^{referencia}(\eta) - \epsilon_{CL}^i(\eta) \quad (3.35)$$

Donde η indica la cantidad de electrón retirado del nivel interno y situado en la banda de valencia, que puede tomar cualquier valor entre 0 y 1 (siendo estos valores los correspondientes a apantallamiento nulo y apantallamiento total) aunque en la práctica suele emplearse 0,5. Existe otra forma de evaluar el desplazamiento en el modelo del estado de transición que consiste en calcular la media entre diferentes valores de la ocupación, como 0 y 1 (en este caso el resultado no es igual a $E_{TS-CLS}^i(0,5)$ porque los autovalores de los orbitales Kohm-Sham no son funciones lineales de su ocupación):

$$E_{TS-CLS}^i(0-1) = \frac{1}{2} \left[\epsilon_{CL}^{referencia}(0) - \epsilon_{CL}^i(0) \right] + \frac{1}{2} \left[\epsilon_{CL}^{referencia}(1) - \epsilon_{CL}^i(1) \right] \quad (3.36)$$

En el último de los esquemas, apantallamiento completo (CS, *complete screening*), el desplazamiento

se calcula como la variación del potencial químico termodinámico generalizado (μ):

$$E_{CS-CLS}^i = \mu_{CL}^{referencia} - \mu_{CL}^i \quad (3.37)$$

El cual se define en función de la energía total (E_{tot}) y la concentración de átomos con el núcleo ionizado en el sistema (c):

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (3.38)$$

De entre estos métodos se ha empleado el del estado inicial para calcular los desplazamientos de los niveles C(1s), O(1s) y Cu(2p)_{3/2}, pues se ha probado que para estos (y para otros elementos medianamente ligeros: N(1s), F(1s), Cr(2p)_{3/2}, Co(2p)_{3/2}) sigue las mismas tendencias que el modelo de apantallamiento completo y el modelo de transición (con valores cuantitativos mejores o peores según el sistema concreto) y reproduce los datos experimentales [46, 51–53]; sin embargo, se ha hecho uso del estado de transición (excitando medio electrón) para el cálculo del desplazamiento de Ce(3d) ya que, dado el tipo de elemento, el grado de importancia de los efectos del estado final será mayor (como también ocurre para Pt(4f)_{7/2} [46]).

3.4.4. Energía superficial

La energía superficial (E_{sup}) es la energía necesaria para formar una superficie a partir del sólido infinito. Se mide en energía por superficie (generalmente J/m²) en un cálculo basado en un modelo de láminas y se obtiene a partir de:

$$E_{sup} = \frac{1}{2 \cdot S} \cdot (E_{\text{modelo}} - n \cdot E_{\text{cristal}}) \quad (3.39)$$

Donde E_{modelo} es la energía obtenida al relajar el modelo de la superficie, n es el número de unidades de compuesto sólido en el modelo, E_{cristal} es la energía de una unidad de compuesto sólido en el cristal y S el área de una de las superficies en el modelo. El resultado se divide entre dos porque el modelo consta de dos superficies (que han de ser diseñadas de modo que sean equivalentes por simetría), y ambas participan en la modificación de la energía respecto al cristal. Aunque puede hacerse una evaluación manteniendo los átomos en las mismas posiciones que en el cristal, lo correcto es permitir la relajación de todos los átomos del sistema pero manteniendo fijas las dimensiones de la celda unidad (ya que las superficies expuestas no mantendrán la geometría del cristal pero se verán constreñidas por la periodicidad infinita de la lámina). Este tipo de cálculo puede hacerse tanto para cálculos basados en potenciales interatómicos que usan expresiones analíticas de la energía como para cálculos mecanocuánticos.

El resultado proporciona, en primer lugar, una idea de la capacidad de la técnica para modelar el sistema, puesto que el valor puede ser comparado con medidas experimentales de la energía superficial. Y, en segundo lugar, ayuda en la comparación de los modelos: puesto que el presente trabajo está centrado en las diferencias de comportamiento entre catalizadores que, fundamentalmente, se diferencian en las superficies que exponen.

Cabe señalar que las superficies de compuestos con más de un tipo de átomo deben de ser construídas con cuidado: pues el resultado de cortar el cristal por determinado plano puede dar lugar a cargas netas en la superficie (superficie tipo 3 de Tasker [54]), conduciendo a un momento dipolar permanente y a la inestabilidad de la superficie (es decir, a un modelo inadecuado). Se han

propuesto varias maneras de representar estas superficies solucionando el problema de la carga neta y manteniendo la estequiometría del sistema. La solución más sencilla consiste en desplazar la mitad de los átomos de una superficie a la otra, de manera que se crean vacantes de un elemento en ambas superficies pero no se incluyen elementos foráneos (que, en principio, complicarían más los cálculos).

3.4.5. Energía de interacción entre el óxido de cobre y el óxido de cerio

La interacción entre partículas y superficies supone un primer paso en la descripción de los sistemas bajo estudio. El mayor o menor grado de interacción entre uno y otro afectará al comportamiento de cada sistema como catalizador. La energía de interacción ($E_{\text{interacción}}$) puede describirse como la diferencia entre productos (la partícula y la superficie unidas formando el catalizador) y reactivos (la partícula y la superficie por separado):

$$E_{\text{interacción}} = E_{\text{catalizador}} - (E_{\text{partícula}} + E_{\text{superficie}}) \quad (3.40)$$

Donde $E_{\text{catalizador}}$ es la energía total calculada al relajar el modelo que contiene tanto la partícula sobre la superficie, $E_{\text{partícula}}$ es la energía de la partícula y $E_{\text{superficie}}$ la energía obtenida al relajar el modelo (lámina) de la superficie adecuada.

Un detalle a tener en cuenta es el modelo de la partícula: la geometría de la partícula aislada no ha sido relajada. El motivo es que no se busca una buena descripción de la misma ^{XV}, tan sólo la diferencia en la interacción con cada una de las superficies consideradas es importante. Para el cálculo de la energía de interacción podía haberse empleado también la energía del cristal que forma la partícula o, incluso, no haberse empleado energía alguna (la diferencia seguiría siendo la misma).

3.4.6. Energía de adsorción

La energía de adsorción proporciona una medida de la fortaleza de los enlaces entre una molécula (adsorbato) y un sistema dado (superficie, partícula); así como la estabilidad relativa de diferentes adsorbatos sobre el mismo sistema. Por lo que permite comparar distintos sitios de adsorción y la preferencia de diversas moléculas por cada uno de ellos.

Se define como:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{catalizador+molécula}} - (E_{\text{catalizador}} + E_{\text{molécula}}) \quad (3.41)$$

Donde $E_{\text{catalizador+molécula}}$ es la energía obtenida al relajar el sistema con la molécula adsorbida, $E_{\text{catalizador}}$ es la energía tras relajar el modelo (sin molécula) y $E_{\text{molécula}}$ la energía de la molécula en fase gas (también tras optimizar su geometría).

La definición convenida conduce a que cuanto mayor es la fortaleza entre la molécula y la superficie mayor es el valor de la E_{ads} . Si la energía es negativa indica que la molécula se encuentra más favorablemente desorbida que adsorbida sobre la superficie.

^{XV}De buscarse, el problema sería bastante más complejo. Habría que tener en cuenta la estabilidad de las caras expuestas por el hilo. Y habría que considerar los cambios de geometría del mismo durante la relajación y la posterior interacción con la superficie.

3.4.7. Frecuencias de vibración [19]

El cálculo de frecuencias de vibración de moléculas adsorbidas permite comparar directamente los modelos con resultados experimentales (con, por ejemplo, la espectroscopía infrarroja). Pero además, es posible comparar las variaciones en dichas frecuencias en diferentes modelos o diferentes formas de adsorción con las distintas señales de los espectros experimentales. Se obtienen a partir de la derivada de las fuerzas respecto a las coordenadas nucleares (segunda derivada de la energía respecto a las coordenadas nucleares):

$$Frecuencias \equiv \frac{\partial F}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (3.42)$$

Del resultado deben extraerse primero los vectores que corresponden a traslaciones y rotaciones y, después, ortogonalizar el resto a los primeros. La diagonalización del resultado conduce a los números de onda de las frecuencias de vibración, junto con la definición de sus modos normales.

Para el cálculo de frecuencias de moléculas adsorbidas sobre superficies, se optimiza primero la geometría del sistema (la molécula sobre la superficie) y, en un segundo paso, se evalúan dichas frecuencias (mediante la ecuación 3.42) considerando exclusivamente los átomos del adsorbato y los átomos a los que están próximos (manteniendo fijo el resto). Ya que, las frecuencias de vibración de la superficie son muy diferentes a las de las moléculas y puede considerarse que no se acoplarán.

3.4.8. Análisis de Bader: Teoría cuántica de átomos en moléculas [55]

El análisis de Bader permite evaluar propiedades atómicas a partir de propiedades moleculares o cristalinas obtenidas mediante cálculos DFT. Consiste en dividir el espacio en cuencas atómicas en función de la densidad electrónica (del espacio real) obtenida. En primer lugar, las superficies de flujo cero ($\Phi_\rho = \int_S \rho \cdot \mathbf{n} dS$, siendo \mathbf{n} un vector unitario perpendicular a la superficie S) definen los límites (que son bruscos e inequívocos) entre átomos^{XVI} (que se sitúan en los máximos de la densidad electrónica). En esta teoría, los caminos de enlace (enlaces atómicos) se definen como las líneas de máxima densidad local que unen los átomos entre sí; y la presencia de enlaces, anillos o cajas viene indicada por puntos críticos de la densidad^{XVII}.

Las propiedades atómicas (población electrónica, energía, etc.) se obtienen integrando el operador correspondiente en el espacio de la cuenca objetivo (y sabiendo que la integral en todo el espacio debe corresponder con el valor total del sistema). Además, pueden evaluarse propiedades interatómicas atendiendo a la densidad electrónica o a la laplaciana de la misma ($\nabla^2 \rho$) en puntos (densidad electrónica o densidad de energía en los puntos de enlace) o zonas especiales (elipticidad de los enlaces, deslocalización de electrones).

3.4.9. Simulación de espectros XANES [56–58]

Partiendo de la geometría (relajada) del sistema en cuestión, puede simularse el espectro XANES (intensidad de absorción en función de la energía de la radiación incidente) evaluando el coeficiente de absorción para cada frecuencia. Éste es proporcional a la sección eficaz (σ), la cual depende de los estados inicial (I) y final (F), así como de la frecuencia (ν) de la radiación y del acoplamiento con el

^{XVI}Cuando los átomos se extienden hasta el infinito, como en la superficie de un cristal, se limita la cuenca atómica al espacio con una densidad electrónica igual o superior a 0,001; de forma que al integrar en todo el espacio se recupera el 99 % de los electrones del sistema.

^{XVII}Cada punto crítico viene definido por tres curvaturas, si las tres son negativas se trata de un máximo local (átomos), si dos son negativas se trata de un punto crítico de enlace, si sólo una es negativa se trata de un punto crítico de anillo y si las tres son positivas se trata de un punto crítico de caja

campo de rayos X (d):

$$\sigma(\nu) = 2 \cdot \pi \cdot \frac{\nu}{c} \sum_F |\langle I | d | F \rangle|^2 \partial \left(\frac{\nu}{2 \cdot \pi} + E_I - E_F \right) \quad (3.43)$$

Aunque existen varios métodos diferentes para calcular la sección eficaz, el proceso se simplifica al emplear la función de Green en el espacio real (*real space Green's function*, RSGF) ya que la función XAS puede expresarse sin necesidad de calcular explícitamente los autovalores de los estados finales.

3.5. Herramientas de cálculo

3.5.1. Software

Durante el estudio de los sistemas se han empleado cierta cantidad de programas informáticos. Los más útiles y relevantes son los siguientes:

VASP (Viena Ab-Initio Simulation Package) [44, 59–62]

Programa de cálculo principal (optimización de estructuras; cálculo de energías totales de los sistemas, frecuencias de vibración, niveles energéticos monoeléctricos y distribución de densidades electrónicas y de spin.), el cual emplea la metodología DFT, basado en ondas planas y con la posibilidad de emplear potenciales PAW, aproximaciones GGA con corrección de Hubbard, etc.

Materials Studio [63]

Empleado para el diseño y la visualización de estructuras. Versiones 5.5 y 6.1.2.

FEFF (f_{eff} amplitud de dispersión de la onda curvada efectiva) [64–68]

Utilizado, en la versión 9.6, para simular espectros de absorción de rayos X (XANES).

Bader Charge Analysis [69–72]

Programa que permite calcular la carga electrónica y el volumen atómico a partir de los resultados obtenidos con VASP. Versión 0.28a.

A éstos hay que añadir herramientas más sencillas basadas en bash, FORTRAN y perl que fueron especialmente ideadas para facilitar el procedimiento de preparación, envío y evaluación de trabajos.

3.5.2. Hardware

Para el presente trabajo, se ha hecho uso de un total de cuatro clústeres de cálculo paralelo diferentes, pertenecientes a diferentes organismos:

Trueno

Perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y situado en su campus central, en Madrid. En el cual el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica tiene 18 nodos de cálculo (con un total de 168 procesadores).

FinisTerrae y SVG

Ambos pertenecientes al Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA), localizados en dicha comunidad autónoma.

Altamira

Situado en Cantabria y perteneciente al Instituto de Física de Cantabria (IFCA), centro perteneciente a la RES (Red Española de Supercomputación). El acceso, temporal, al mismo fue proporcionado por CESGA.

Referencias

- [1] Takao Tsuneda. *Density functional theory in quantum chemistry*. Springer, primera edición, 2014.
- [2] Kieron Burke y Friends. The abc of dft, Abril 2007.
- [3] P. Hohenberg y W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [4] M. Levy. *Electron densities in search of hamiltonians*. Physical Review A, 26:1200–1208, Sep 1982.
- [5] Robert G. Parr y Weitao Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989. <http://site.ebrary.com/lib/redcsic/docDetail.action?docID=10142365>.
- [6] W. Kohn y L. J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [7] P.-O. Löwdin. *Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects*. Physical Review, 97(6):1509–1520, 1955.
- [8] W. Pauli. *Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren*. Zeitschrift für Physik, 31(1):765–783, 1925.
- [9] W. Heisenberg. *Mehrkörperproblem und resonanz in der quantenmechanik*. Zeitschrift für Physik, 38(6-7):411–426, 1926.
- [10] P. A. M. Dirac. *On the theory of quantum mechanics*. Proceedings of the Royal Society A, 112:661–677, 1926.
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, y C. Fiolhais. *Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, 46(11):6671–6687, 1992.
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, y C. Fiolhais. *Erratum: Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation (Physical Review B (1993) 48, 7, (4978))*. Physical Review B, 48(7):4978, 1993.
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 77(18):3865–3868, 1996.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof. *Erratum: Generalized gradient approximation made simple (Physical Review Letters (1996) 77 (3865))*. Physical Review Letters, 78(8):1396, 1997.

- [15] J. P. Perdew y A. Zunger. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 23(10):5048–5079, 1981.
- [16] S. Klüpfel, P. Klüpfel, y H. Jónsson. *The effect of the Perdew-Zunger self-interaction correction to density functionals on the energetics of small molecules*. The Journal of chemical physics, 137(12):124102, 2012.
- [17] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, y J. Zaanen. *Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators*. Physical Review B, 52(8):R5467–R5470, 1995.
- [18] B. Himmetoglu, A. Floris, S. De Gironcoli, y M. Cococcioni. *Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems*. International Journal of Quantum Chemistry, 114(1):14–49, 2014.
- [19] Alfred Gil i Arranz. *Aplicación de la teoría del funcional de la densidad a la adsorción de moléculas sobre superficies y electrodos metálicos*. Tesis Doctoral, Universitat Rovira I Virgili, 2007.
- [20] J. P. Perdew y M. Levy. *Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies - band-gaps and derivative discontinuities*. Physical Review Letters, 51(20):1884–1887, 1983.
- [21] L. J. Sham y M. Schlüter. *Density-functional theory of the energy gap*. Physical Review Letters, 51(20):1888–1891, 1983.
- [22] X. Jiang y G. Y. Guo. *Electronic structure, magnetism and optical properties of Fe₂SiO₄ fayalite at ambient and high pressures: A GGA + U study*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 69(15):155108–1–155108–6, 2004.
- [23] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, y A. P. Sutton. *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 57(3), 1998.
- [24] M. Cococcioni y S. de Gironcoli. *Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method*. Physical Review B, 71:035105, Jan 2005.
- [25] B. Meredig, A. Thompson, H. A. Hansen, C. Wolverton, y A. van de Walle. *Method for locating low-energy solutions within DFT+U*. Physical Review B, 82:195128, Nov 2010.
- [26] J. P. Allen y G. W. Watson. *Occupation matrix control of d- and f-electron localisations using DFT + U*. Physical Chemistry Chemical Physics, 16:21016–21031, 2014.
- [27] S. Grimme. *Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections*. Journal of Computational Chemistry, 25(12):1463–1473, 2004.
- [28] S. Grimme. *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. Journal of Computational Chemistry, 27(15):1787–1799, 2006.
- [29] D. R. Hamann, M. Schlüter, y C. Chiang. *Norm-conserving pseudopotentials*. Physical Review Letters, 43(20):1494–1497, 1979.
- [30] D. Vanderbilt. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 41(11):7892–7895, 1990.
- [31] P. E. Blöchl. *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, 50(24):17953–17979, 1994.

- [32] G. Kresse y D. Joubert. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 59(3):1758–1775, 1999.
- [33] D. J. Chadi y M. L. Cohen. *Special points in the brillouin zone*. Physical Review B, 8:5747–5753, Dec 1973.
- [34] H. J. Monkhorst y J. D. Pack. *Special points for brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 13(12):5188–5192, 1976.
- [35] S. Fabris, G. Vicario, G. Balducci, S. De Gironcoli, y S. Baroni. *Electronic and atomistic structures of clean and reduced ceria surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 109(48):22860–22867, 2005.
- [36] L. Szabová, M. F. Camellone, M. Huang, V. Matoln, y S. Fabris. *Thermodynamic, electronic and structural properties of Cu/CeO₂ surfaces and interfaces from first-principles DFTU calculations*. Journal of Chemical Physics, 133(23), 2010.
- [37] M. Nolan y S. D. Elliott. *The p-type conduction mechanism in Cu₂O: A first principles study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 8(45):5350–5358, 2006.
- [38] S. Lv, H. Li, D. Han, Z. Wu, X. Liu, y J. Meng. *A better ferrimagnetic half-metal LuCu₃Mn₄O₁₂: predicted from first-principles investigation*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323(5):416–421, 2011.
- [39] Martijn Marsman Georg Kresse y Jürgen Furthmüller. *VASP the guide*, 2014.
- [40] M. Methfessel y A. T. Paxton. *High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals*. Physical Review B, 40:3616–3621, Aug 1989.
- [41] P. E. Blöchl, O. Jepsen, y O. K. Andersen. *Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 49:16223–16233, Jun 1994.
- [42] P. Pulay. *Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration*. Chemical Physics Letters, 73(2):393 – 398, 1980.
- [43] R. P. Feynman. *Forces in molecules*. Physical Review, 56:340–343, Aug 1939.
- [44] *Página oficial de VASP*. <http://www.vasp.at/>.
- [45] R. Nave M. Olmo. *Función de fermi*. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/solids/fermi.html#c3>.
- [46] W. Olovsson, C. Göransson, T. Marten, y I. A. Abrikosov. *Core-level shifts in complex metallic systems from first principle*. Physica Status Solidi B, 243(11):2447–2464, 2006.
- [47] T. Koopmans. *Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms*. Physica, 1(1–6):104 – 113, 1934.
- [48] J. F. Janak. *Proof that $\partial E / \partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory*. Physical Review B, 18:7165–7168, Dec 1978.
- [49] B. Johansson y N. Mårtensson. *Core-level binding-energy shifts for the metallic elements*. Physical Review B, 21:4427–4457, May 1980.
- [50] E. Chagnet, M. De Crescenzi, y J. Derrien. *Validity of the (Z+1) ion-core approximation for deep and shallow levels as studied by the extended energy-loss fine-structure technique*. Physical Review B, 31(11):7469–7471, 1985.

- [51] S. Irrera y D. Costa. *New insight brought by density functional theory on the chemical state of alaninol on Cu(100): Energetics and interpretation of X-ray photoelectron spectroscopy data.* Journal of Chemical Physics, 128(11), 2008.
- [52] D. Costa y P. Marcus. *Electronic core levels of hydroxyls at the surface of chromia related to their XPS O 1s signature: A DFT + U study.* Surface Science, 604(11-12):932–938, 2010.
- [53] J. L. Cabellos, D. J. Mowbray, E. Goiri, A. El-Sayed, L. Floreano, D. G. De Oteyza, C. Rogero, J. E. Ortega, y A. Rubio. *Understanding charge transfer in donor-acceptor/metal systems: A combined theoretical and experimental study.* Journal of Physical Chemistry C, 116(34):17991–18001, 2012.
- [54] P. W. Tasker. *The stability of ionic crystal surfaces.* Journal of Physics C: Solid State Physics, 12(22):4977–4984, 1979.
- [55] C. F. Matta y R. J. Boyd, editores. *The quantum theory of atoms in molecules.* WILEY-VCH, 2007.
- [56] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, y S. D. Conradson. *Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure.* Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 58(12):7565–7576, 1998.
- [57] J. J. Rehr y R. C. Albers. *Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure.* Reviews of Modern Physics, 72(3):621–654, 2000.
- [58] J. J. Rehr, J. J. Kas, M. P. Prange, A. P. Sorini, Y. Takimoto, y F. Vila. *Ab initio theory and calculations of X-ray spectra.* Comptes Rendus Physique, 10(6):548–559, 2009.
- [59] G. Kresse y J. Hafner. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals .* Physical Review B, 47(558), 1993.
- [60] G. Kresse y J. Hafner. *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium.* Physical Review B, 49(14251), 1994.
- [61] G. Kresse y J. Furthmüller. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set.* Computational Materials Science, 6(15), 1996.
- [62] G. Kresse y J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set .* Physical Review B, 54(11169), 1996.
- [63] *Página oficial de Materials Studio.* <http://accelrys.com/products/materials-studio/>.
- [64] *Página oficial de FEFF.* <http://www.fefferproject.org/fefferproject-feff.html>.
- [65] A. L. Ankudinov y J. J. Rehr. *Relativistic Spin-dependent X-ray Absorption Theory .* UW preprint, 1996.
- [66] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, y M. J. Eller. *Multiple Scattering Calculations of X-ray Absorption Spectra .* Physical Review B., 52(2995), 1995.
- [67] A. L. Ankoudinov. *Relativistic Spin-dependent X-ray Absorption Theory .* Tesis Doctoral, University of Washington, 1996.
- [68] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, y K. Jorissen. *Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9.* Physical Chemistry Chemical Physics, 12(21):5503–5513, 2010.

- [69] *Página oficial de Bader Charge Analysis*. <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>.
- [70] W. Tang, E. Sanville, y G. Henkelman. *A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias* . Journal of Physics: Condensed Matter, 21(84204), 2009.
- [71] R. S. E. Sanville, S. D. Kenny y G. Henkelman. *An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation* . Journal of Computational Chemistry, 28(899-908), 2007.
- [72] A. A. G. Henkelman y H. Jónsson. *A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density* . Computational Materials Science, 36(254-360), 2006.

ESTUDIO DE CATALIZADORES

4.1. Caracterización inicial

El análisis básico de los soportes y de los catalizadores, mediante diversas técnicas (XRD, HREM, Raman, XPS, etc.), permite obtener una serie de características estructurales de los mismos: tamaño promedio de cristal, parámetro de red, área superficial, etc. Algunas de las más relevantes se encuentran recogidas en la tabla 4.1. A continuación se describen los resultados de, únicamente, las técnicas más significativas.

Tabla 4.1: Características de los soportes y catalizadores. El tamaño promedio de cristal (en nm) y el parámetro de red (en Å) se refieren al CeO₂. Tanto el primero como las microtensiones (en $\Delta d/d$) están basadas en el análisis de los picos XRD mediante ajustes lineales de Williamson-Hall. Del análisis de los espectros Raman se extrajo la frecuencia y la anchura a media altura (ambos en cm⁻¹) del modo F_{2g}. Áreas superficiales en m²g⁻¹.

Muestra	Tamaño del cristal	Parámetro de red	Microtensiones	Frecuencia F _{2g}	Anchura a media altura F _{2g}	S _{BET}
NC	46	5,406	0,00012	463	15,5	20
NR	16	5,407	0,0021	463	24,0	76
NS	7	5,410	0,0019	462	23,3	130
Cu-NC	42	5,404	0,00020	463	15,5	14
Cu-NR	17	5,406	0,0019	462	25,9	75
Cu-NS	7	5,410	0,0025	460	28,2	115

A partir de las superficies BET obtenidas y considerando el porcentaje de cobre añadido (en porcentaje en peso respecto al peso total de catalizador) se puede calcular la densidad de átomos de cobre sobre las superficies de cada uno de los soportes. Como se indica en la tabla 4.2, cuando el contenido de cobre es del 1 %, Cu-NC tiene 6,5 veces más cobre por unidad de superficie que Cu-NS.

Tabla 4.2: Densidad de cobre sobre la superficie de soporte en distintas unidades para los catalizadores estudiados en el presente trabajo. Se incluye 5Cu-NS por comparación (cuya superficie BET se tomó de [1]). En cualquier caso, se considera máxima dispersión y homogeneidad superficial para estas estimaciones teóricas.

Catalizador	g de Cu/m ²	átomo de Cu/nm ²	Å ² /átomo de Cu
5Cu-NS	0,00039	3,7	27
Cu-NS	0,000078	0,74	135
Cu-NR	0,00013	1,3	79
Cu-NC	0,00051	4,8	21
0.59Cu-NR	0,000079	0,75	134
0.16Cu-NC	0,000081	0,77	130

4.1.1. HREM, STEM-HAADF, XEDS, EELS

SOPORTES

Las imágenes tomadas mediante HREM (figura 4.1) muestran la diferente morfología de cada soporte, como consecuencia de los diferentes métodos o parámetros de preparación aplicados y en perfecto acuerdo con publicaciones previas [2, 3]. Del espaciado entre líneas paralelas de átomos (círculos de similar contraste en las imágenes) en los bordes de las partículas puede determinarse el conjunto de caras del cristal al que corresponde y, por tanto, las superficies expuestas por cada soporte. Así, se observan nanocubos (NC) que exponen principalmente caras (001); nanovarillas (NR)

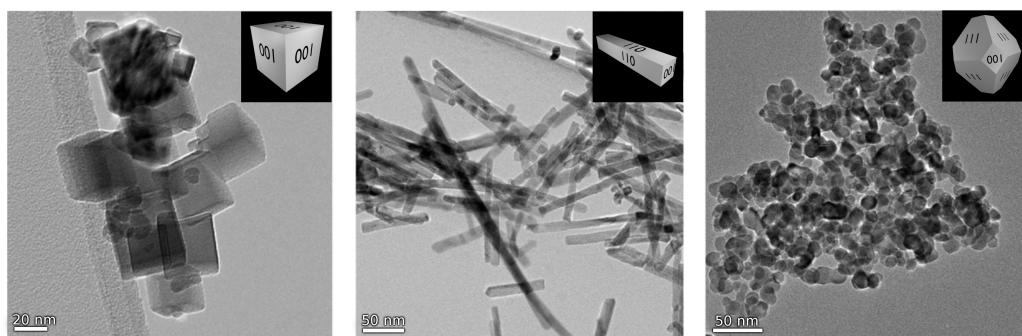


Figura 4.1: Imágenes HREM de los soportes: NC (izquierda), NR (centro) y NS (derecha).

que exponen, básicamente, caras (110) y (001); y nanopoliedros o nanoesferas (NS) que exponen diversas caras entre las que pueden predominar las (111), más estables termodinámicamente [4].

CATALIZADORES

Las imágenes de HREM de los catalizadores muestran agregados de nanopartículas en los que los planos que se distinguen de las partículas exhiben distancias interplanares y ángulos compatibles con la presencia de la fase fluorita en todos los casos. En general, se observan las mismas caras expuestas en los catalizadores que en los soportes sin cobre. Sin embargo, no ha podido encontrarse en estas imágenes rastro de fases que contengan cobre. La misma morfología detectada con estas imágenes directas es confirmada a través de imágenes STEM-HAADF pero, esporádicamente, exhiben partículas segregadas con una forma diferente a nanocubos (en Cu-NC) o nanovarillas (Cu-NR) puras que podrían ser tanto fases que contengan cobre como fracciones de óxido de cerio con una estructura diferente a la predominante en cada caso¹. Se emplearon las técnicas XEDS y EELS con el objetivo de determinar la presencia o no de cobre en dichas fases. En ningún caso se encontró rastro alguno de señales de cobre mediante el análisis EELS y, aunque en todos ellos se detectaba cobre en el análisis XEDS, no era en mayor proporción que en el óxido de cerio puro empleado como referencia (indicativo de una contaminación en el microscopio). La imposibilidad de detectar zonas ricas en cobre (que sería un indicativo de partículas de Cu_xO , cristalinas o no) mediante estas técnicas (realizadas en múltiples puntos de las muestras) apunta a que el cobre se encuentra muy disperso sobre el soporte. Una muestra de los resultados obtenidos se encuentra en la figura 4.2.

4.1.2. XRD

En los difractogramas de rayos X de las muestras únicamente se observa la fase fluorita del óxido de cerio (figura 4.3). Como se indica en la tabla 4.2, el análisis de los picos mediante representaciones W-H revela que el tamaño de partícula y el área específica permanecen próximos a los de los soporte correspondiente; siendo en el catalizador Cu-NC aquél en el que se detecta una mayor variación. Aunque los parámetros de red estimados del análisis de los picos son próximos a los que se esperan para el óxido de cerio y en el caso de los catalizadores con cobre son prácticamente iguales a los de sus correspondientes soportes (detectándose una disminución general del parámetro de red al aumentar el tamaño de cristal [5–7]), no puede descartarse la incorporación de cobre en la red fluorita o la formación, en cierta medida, de un óxido mixto de cobre y cerio ya que, cuando ocurre, no tienen lugar

¹Puesto que la intensidad de las imágenes obtenidas (STEM-HAADF) dependerán tanto del grosor de la muestra como del número atómico de los átomos que la formen

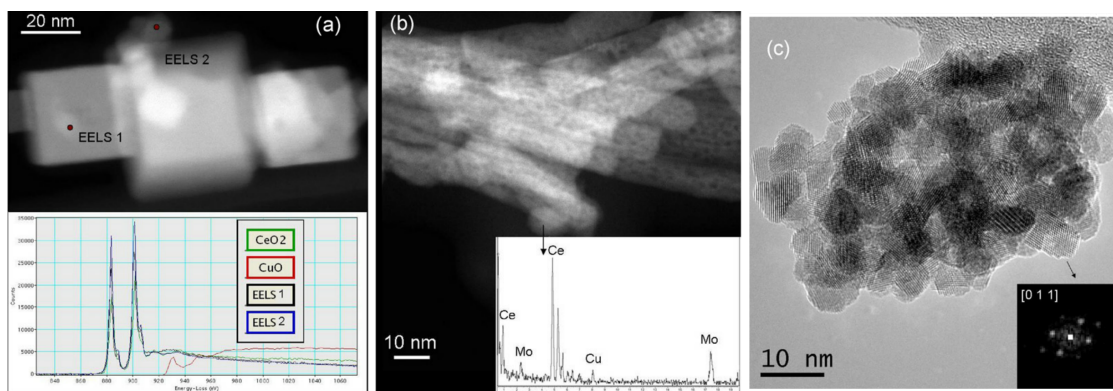


Figura 4.2: (a) Imagen HAADF-STEM de Cu-NC junto con adquisición EELS de los puntos 1 y 2 así como de las referencias CuO y CeO₂. (b) Imagen HAADF-STEM de Cu-NR junto con un espectro XEDS representativo (como en todas las muestras, el cobre proviene de la contaminación del microscopio). (c) Imágen HREM de Cu-NS junto con el patrón de difracción digital (abajo a la derecha) del nanocristal del que emana la flecha (que muestra la estructura fluorita del óxido de cerio en la dirección [011]).

cambios significativos en el tamaño de la celda [8–10]. Sin embargo, la estimación de microtensiones a partir de los gráficos W-H de los catalizadores, próximos a los de los soportes, sugiere que no tiene lugar una incorporación significativa (aunque es mayor en Cu-NS); como cabe esperar de muestras preparadas por impregnación y tratadas a relativamente baja temperatura (a diferencia de lo que ocurre al emplear la coprecipitación como forma de preparación) [11].

4.1.3. Raman

La espectroscopía Raman permite ir más allá en la determinación del grado de inclusión del cobre en la red de óxido de cerio. Mientras que para el óxido de cerio (IV) con estructura fluorita se obtiene, para los tres soportes, una banda a 463 cm^{-1} correspondiente al modo F_{2g} triplemente degenerado (el único permitido en primer orden) [12], la incorporación de cobre (II) provoca los siguientes efectos: primero, el surgimiento de una banda ancha entre 500 y 600 cm^{-1} , relacionada con vacantes de oxígeno [13]; segundo, el ensanchamiento de la señal principal y su desplazamiento a menores frecuencias (ver tabla 4.1), relacionado con el confinamiento fonónico, vacantes de oxígeno y tensiones no homogéneas en presencia de estados reducidos del cerio [11, 13–15]. De los espectros obtenidos (figura 4.4) se deduce que la incorporación de cobre en la red fluorita es despreciable sobre nanocubos, ligera sobre nanovarillas y significativamente mayor sobre nanoesferas (si bien, en todo caso, limitada si se compara con los desplazamientos y ensanchamientos observados sobre muestras de cobre y ceria preparadas mediante coprecipitación en microemulsiones [1]). En primer lugar sólo para Cu-NS se detecta un incremento (aunque sutil) de la zona entre 500 y 600 cm^{-1} y, en segundo lugar, el desplazamiento del modo F_{2g} es de 2 cm^{-1} para este catalizador y de 1 eV para Cu-NR, no detectándose ningún cambio en Cu-NC respecto a los soportes (datos también señalados en la tabla 4.2). Esta conclusión está de acuerdo con un reciente análisis Rietveld de resultados de XRD sobre muestras análogas empleadas para la reacción WGS [16].

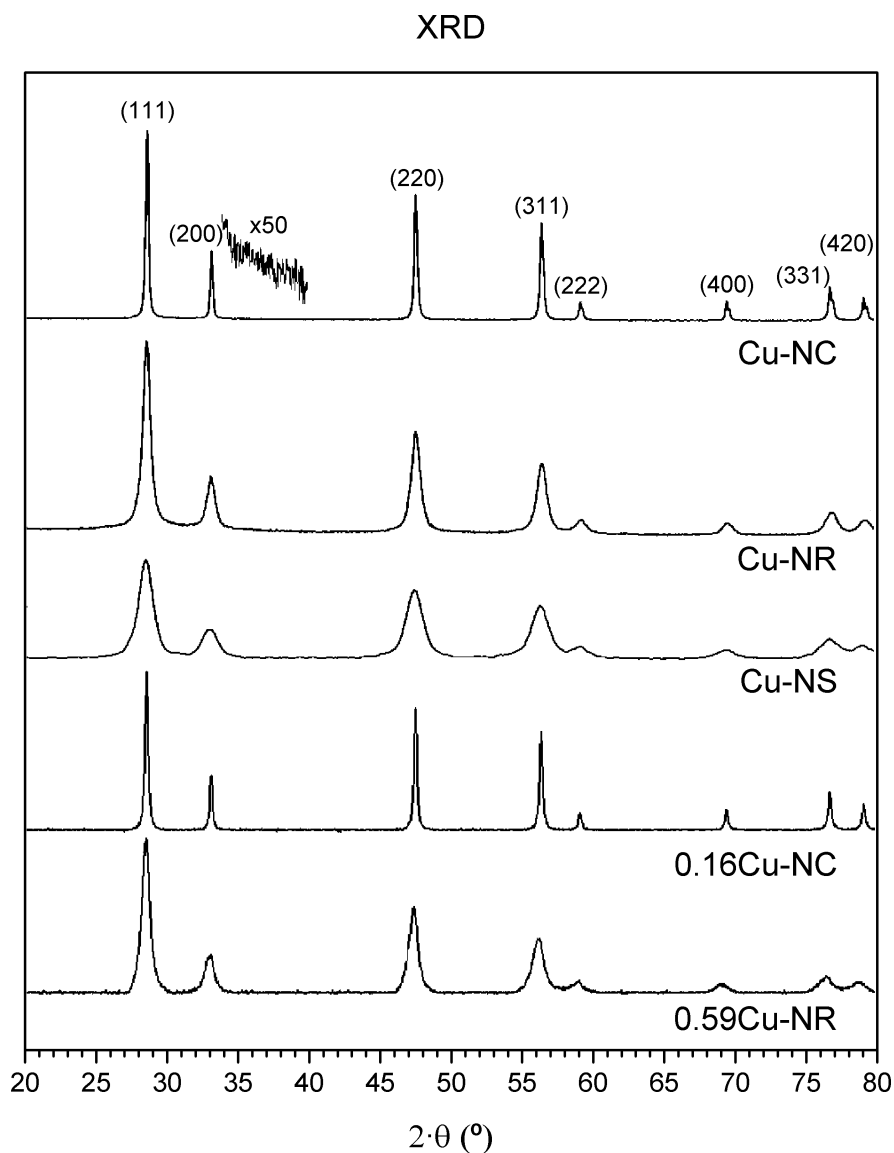


Figura 4.3: Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores. Se indican las señales correspondientes cada plano (del óxido de cerio). La ampliación del espectro de Cu-NC se realizó para buscar picos debidos al cristal de óxido de cobre (que presenta dos señales entre 35 y 40°).

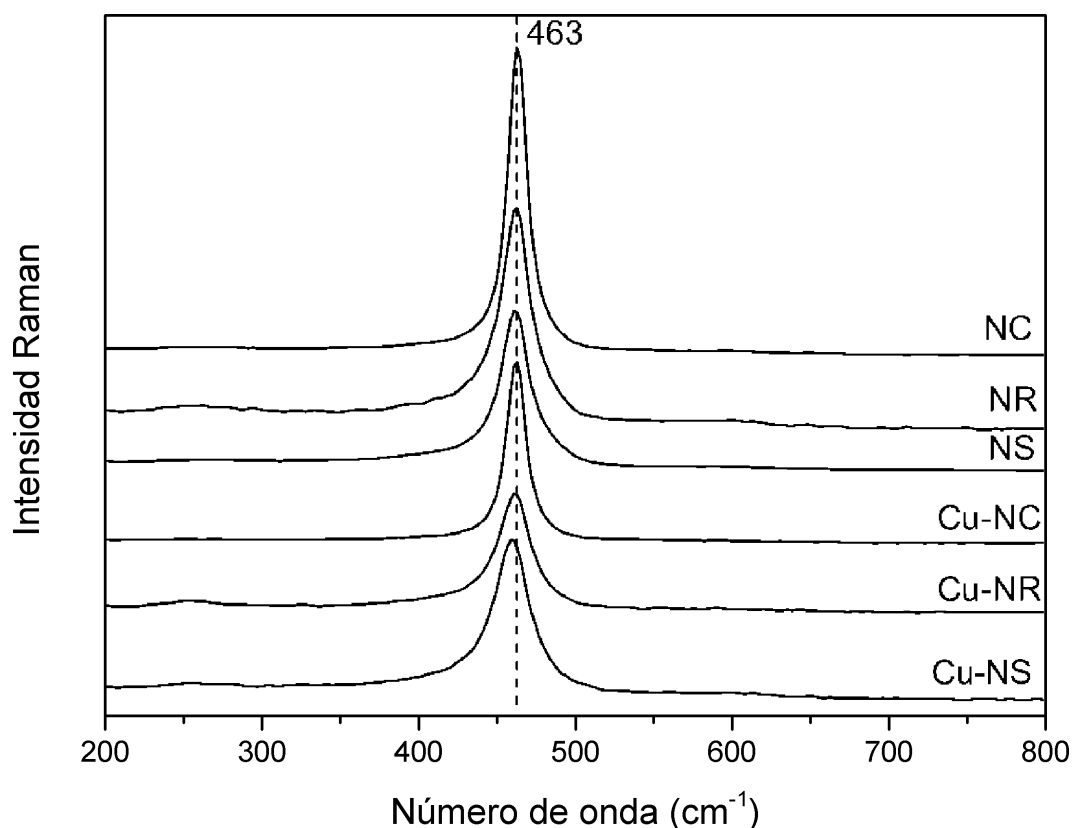


Figura 4.4: Espectros RAMAN de los soportes y los catalizadores.

4.1.4. XPS

SOPORTES

El sondeo inicial (100-1.450 eV) de los soportes muestra la exclusiva presencia de cerio, oxígeno y carbono. El análisis de las regiones correspondientes registradas a mayor resolución (en la figura 4.5 se representan las muestras NR y NC, el espectro de NS es similar al de NR): Ce(3d), O(1s); conduce a relaciones atómicas O/Ce de 2,23, 1,93 y 2,35 para NS, NR y NC, respectivamente. En los tres, la región de cerio indica que las superficies están prácticamente completamente oxidadas, pues la señal obtenida es típica de Ce^{4+} y no se detectan las contribuciones de Ce^{3+} a 886 y 904 eV [17, 18]; mientras que en la región de carbono se detecta una señal principal a 289,7 eV debida a $\text{C}(4s)$ junto con un hombro a 285,3 eV debido a contaminación por especies carbonáceas (probablemente restos orgánicos no eliminados). No son iguales, sin embargo, las regiones del oxígeno: por un lado en los soportes de NR y NS aparece una única señal ancha y asimétrica; mientras que, por otro, en el soporte de NC, aparecen una señal principal con un hombro claro a mayor energía de enlace. El hombro que aparece únicamente en NC puede atribuirse a los oxígenos expuestos en las superficies (001), las cuales predominan únicamente en este soporte, tal y como se analiza (mediante cálculos teóricos) en la sección 5.6 del capítulo 5. Anteriormente, la contribución a mayor energía de enlace que aparece en óxidos de cerio (y que aumenta al bombardear las superficies) se asignó a átomos de oxígeno junto a pares Ce(III)-vacante de oxígeno [19]; es decir, a átomos de oxígeno desplazados de su posición y entorno habitual (como puede ocurrir en la mencionada cara).

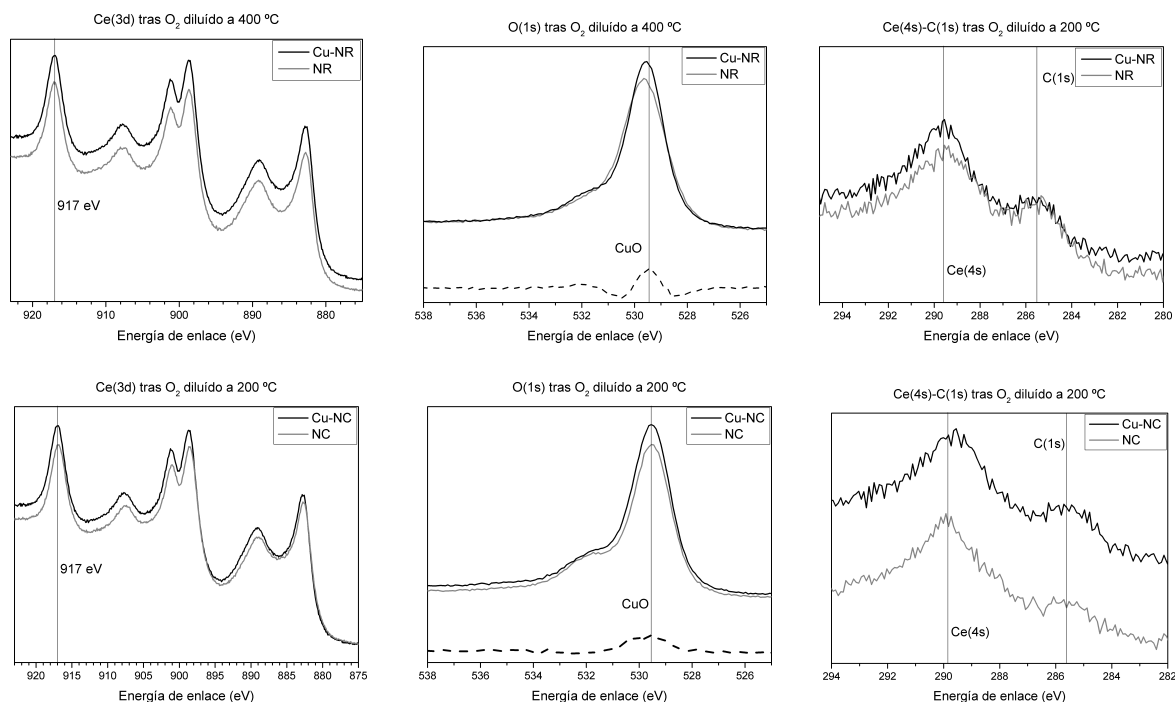


Figura 4.5: Espectros XPS (registrados en instalaciones de laboratorio) tras la oxidación (O_2 diluido en inerte a 200 °C durante una hora) de las muestras NR y CuNR (arriba), NC y CuNC (abajo). De izquierda a derecha: región de cerio 3d, oxígeno 1s y carbono 1s. En la región de oxígeno la diferencia entre los espectros de los catalizadores y los espectros de los soportes está representada con línea discontinua.

CATALIZADORES

Los espectros XPS de los catalizadores obtenidos para el estado inicial de los mismos (sometidos a vacío tras el tratamiento oxidativo) en un espectrómetro de laboratorio no suponen una gran diferencia respecto a los de los soportes correspondientes. Por un lado se detectan señales adicionales debidas al cobre (del que la región Cu(2p) es la principal fuente de información, figura 4.6) y, por otro, se detecta un ligero aumento del oxígeno detectado y una ligera disminución del cerio detectado, en ambos casos debido a las partículas de CuO que recubren el soporte (en la figura 4.5 se representan las regiones de carbono, oxígeno y cerio de las muestras Cu-NR y Cu-NC junto con las de los soportes, el espectro de Cu-NS es similar al de Cu-NR). El cobre se detecta, al menos parcialmente, en su estado de oxidación más alto (Cu^{2+}), como indica el satélite característico alrededor de 942 eV [20]; y no hay, aparentemente, cambios importantes en las regiones de O(1s) (lo cual no es sorprendente dada la baja proporción de cobre sobre cerio, contando incluso con la sensibilidad superficial de la técnica). Sin embargo, la diferencia de intensidades entre las regiones O(1s) de los soportes y de los catalizadores permite estimar la posición contribución del oxígeno perteneciente a las partículas de CuO, que se sitúa en torno a 529,5 eV (al igual que en CeO_2). La composición atómica de la superficie de los catalizadores, expresada como las relaciones atómicas Cu/(Cu+Ce), muestra valores de 0,118, 0,115 y 0,165 para Cu-NS, Cu-NR y Cu-NC, respectivamente; que implica unas proporciones de 1:0,97:1,4 (Cu-NS:Cu-NR:Cu-NC). En la densidad de cobre por superficie (ver tabla 4.2) se encuentran relaciones de 1:1,8:6,5 (Cu-NS:Cu-NR:Cu-NC); tal disminución entre la densidad presente y la cantidad detectada sugiere que el tamaño de las partículas de Cu_xO formadas son suficientemente grandes (mayores de 15

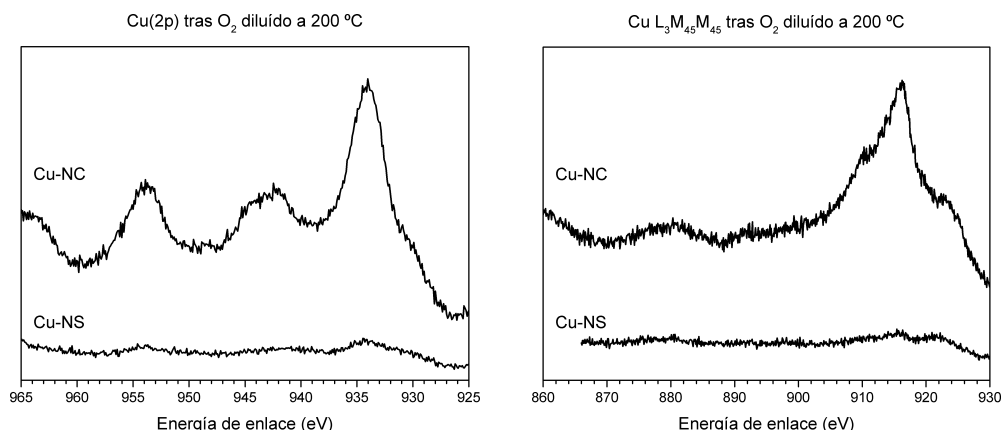


Figura 4.6: Espectros XPS (registrados en instalaciones de laboratorio) tras la oxidación (O_2 diluido en inerte a 200 °C durante una hora) de las regiones de Cu(2p), izquierda, y de Cu($L_3M_{45}M_{45}$), derecha, de las muestras Cu-NS (gris) y Cu-NC (negro).

Å, que es la profundidad explorada por la técnica XPS convencional^{II}) como para ocultar parcialmente la detección del propio cobre. Estos cambios indican que Cu-NR presenta partículas de Cu_xO de mayor tamaño que Cu-NS y Cu-NC de mucho mayor tamaño que los otros dos.

4.1.5. EPR

Los espectros EPR de los catalizadores (registrados a 77 K tras un pretratamiento bajo oxígeno diluido en inerte a 350 °C) están constituidos por varias señales superpuestas (figura 4.7). Tanto en Cu-NC como en Cu-NR se detectan dos señales axiales agudas con un componente paralelo del factor giromagnético (g_{\parallel}) de, respectivamente, 1,949-1,948 y 1,944-1,941; y, prácticamente, el mismo valor de g_{\perp} : 1,967-1,966. Éstas señales pueden asignarse a contaminaciones por Cr^{3+} [22] (aunque anteriormente se atribuían a vacantes de oxígeno o iones Ce^{3+}) causadas durante la preparación hidrotérmal o impurezas de los reactivos empleados que, en cualquier caso, representan una proporción muy residual, por debajo de ppm.

Las señales debidas al cobre de las muestras son similares a las encontradas previamente [23]. En Cu-NR se detectan las siguientes señales atribuibles a Cu^{2+} [23, 24]: una señal uniforme y ancha (B, siguiendo la nomenclatura empleada anteriormente por el grupo [23]) cuya amplitud se extiende principalmente en el rango de g comprendido entre 2,04 y 2,20; y otras dos señales axiales de menor intensidad integrada superpuestas formada cada una por cuatro componentes (como corresponde a la interacción hiperfina con un núcleo de cobre, que tiene spin nuclear $I=3/2$, y factor giromagnético $g(N)$ muy similar, en sus dos isótopos 63 y 65): C1 con $g_{\parallel}=2,233$; $A_{\parallel}^{III}=16,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; $g_{\perp}=2,036$ y $A_{\perp}=1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; y C2 con $g_{\parallel}=2,274$; $A_{\parallel}=17,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; $g_{\perp}=2,041$ y $A_{\perp}=2,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Las dos últimas corresponden a señales típicas de iones Cu^{2+} aislados (equiparables a entornos octaédricos expandidos tetragonalmente con el electrón desapareado residiendo en el orbital $d_{x^2-y^2}$); mientras que la distorsión tetragonal es similar en ambas señales, la señal C1 presenta una alta covalencia del enlace con los ligandos y el campo ligando. El mayor ancho de la señal B (que imposibilita la resolución de la estructura hiperfina) puede atribuirse a ensanchamientos provocados por la interacción mutua con vecinos paramagnéticos Cu^{2+} . Teniendo en cuenta que el acoplamiento antiferromagnético

^{II} Como se mencionó en el capítulo 2, el 95 % de los electrones emitidos en un proceso XPS provienen de una profundidad de tres veces el camino libre medio inelástico [21], el cuál es de alrededor de 5 Å para los fotoelectrones de Cu(2p) generados con una fuente convencional de aluminio

^{III} A es el tensor de acoplamiento hiperfino, y determina la magnitud de interacción entre los electrones desapareados y el espín de sus correspondientes núcleos.

entre iones Cu^{2+} en fases bien cristalizadas de CuO produce especies no detectables [25], los iones Cu^{2+} que provocan la señal B pueden ser considerados como pertenecientes a pequeñas partículas de óxido de cobre, posiblemente amorfas, en los que el carácter antiferromagnético está parcial pero no completamente desarrollado. Por otra parte, el espectro de Cu-NS está constituido por el solapamiento una gran señal B y una pequeña C1 (con una cantidad residual de C2, encontrada en un escrutinio profundo de la zona del componente perpendicular), junto con una señal K caracterizada por un doblete intenso (picos marcados en la figura con K_{\perp}) con un valor medio del factor g igual a 2,040 y en el que los componentes, separados por 670 G, muestran un desdoblamiento hiperfino en siete líneas. Este doblete se corresponde con la componente perpendicular de la señal de parejas de iones Cu^{2+} formadas por dos iones equivalentes de similar simetría axial y ha sido encontrado anteriormente en muestras de CeO_2 con iones Cu^{2+} insertados en la estructura cristalina [26–28], por lo que es un indicio de la penetración del cobre en la misma. Al aparecer muy bien resuelta y detectarse además a campos más bajos otro grupo de siete líneas (picos marcados en la figura con K_{\parallel}) con proporción de intensidades 1:2:3:4:3:2:1 que puede asignarse a la componente paralela de la estructura hiperfina, es posible determinar completamente sus parámetros: $g_{\parallel}=2,208$; $A_{\parallel}=8,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; $g_{\perp}=2,040$ y $A_{\perp}=1,35 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ y D (parámetro de estructura fina)= $0,066 \text{ cm}^{-1}$. En contraste, Cu-NC , muestra sólo una contribución débil de las señales tipo C evidenciado por las señales agudas y débiles de la zona perpendicular; mientras que las señales B y K no están presentes en esta muestra. Como diferencia con las otras muestras, el espectro aparece superpuesto con una señal muy ancha entre 1.000 y 6.000 G (figura 4.7 derecha). Esta señal debe corresponder con iones Cu^{2+} sometidos a un acoplamiento dipolar o antiferromagnético muy fuerte [28] y sugiere una naturaleza diferente de la fase óxido de cobre en esta muestra.

La presencia de la señal K en Cu-NS apunta que tienen lugar la incorporación de parejas de átomos de Cu^{2+} a la red de óxido de cerio. Por otra parte, la señal B en Cu-NS y Cu-NR apunta a partículas de menor tamaño y peor cristalinidad en estos catalizadores con respecto a Cu-NC (en el cuál el óxido de cobre tendría mayor tamaño o presentaría una estructura en la que estaría más favorecido el acoplamiento antiferromagnético de los Cu^{2+} , siendo por ello mayor la proporción de estos iones no detectable por esta técnica).

La estimación cuantitativa de la cantidad de espín registrado indica que únicamente se detecta el 24 % del cobre total en las muestras de Cu-NR y Cu-NS . Dado que el pretratamiento debe provocar la oxidación completa del cobre [1, 24, 29–32], la porción no detectada debe ser atribuida a partículas de CuO de mayor tamaño (en las que, como se ha comentado, el acoplamiento antiferromagnético produce especies no detectables mediante EPR). Para la muestra Cu-NC la ancha señal observada impide un cálculo cuantitativo fiable pero, en cualquier caso, las señales de tipo C suponen una cantidad residual del cobre total presente en la muestra.

4.1.6. TPR

Los perfiles de reducción (con H_2) de Cu-NR y Cu-NS muestran dos picos de reducción bien definidos, típicos de este tipo de muestras [33–35], mientras que Cu-NC muestra únicamente un pico asimétrico. Sin embargo, la deconvolución de los perfiles conduce a una situación más compleja (tabla 4.3 y figura 4.8): cuatro componentes para Cu-NS y tres para los otros dos catalizadores. Dado que el consumo de hidrógeno es superior al necesario para reducir todo el óxido de cobre a Cu metálico (que es el estado final esperable en este sistema dentro de una reducción realizada hasta $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$), también debe considerarse la reducción de parte del cerio de los soportes [35, 36]. Ya que, el consumo de hidrógeno empleado en la reducción fue de $157 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ para CuO , $203 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ para Cu-NC , $453 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ para Cu-NR y $422 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ para Cu-NS ; suponiendo un exceso de hidrógeno de,

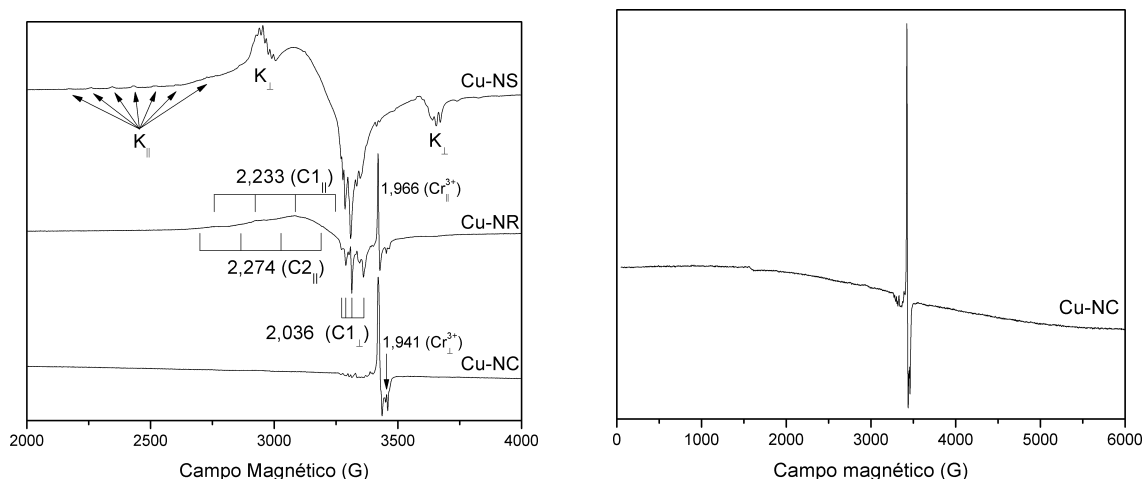


Figura 4.7: Espectros EPR de los catalizadores Cu-NS, Cu-NR y Cu-NC. Derecha: espectro de Cu-NC en el rango total registrado, se observa la señal muy ancha entre 1.000 y 6.000 G.

respectivamente, 23, 65 y 63 % (exceso que es el empleado para reducir el soporte).

De los componentes obtenidos en la deconvolución, corresponderían a la reducción de los soportes los que tienen un área próxima al exceso de oxígeno consumido: el componente a 245 °C para Cu-NC (18 %), el de 246 °C para Cu-NR (66 %) y el de 252 °C para Cu-NS (60 %). Puesto que estas contribuciones corresponden a la reducción de la superficie del soporte [35,37] (y no a átomos de cerio en el interior de las partículas de los soportes), cabe esperar que la cantidad de hidrógeno empleado sea proporcional a la superficie específica de cada uno o, por otro lado, que la diferencia entre la reducción de uno y otro soporte se deba a la dificultad que tenga el hidrógeno para eliminar oxígenos de las superficies expuestas por cada uno. Cuando se compara Cu-NS y Cu-NC ambas explicaciones son posibles, pero la mayor reducción del soporte en Cu-NR sólo puede explicarse por la mayor facilidad de reducción de las caras (110), de acuerdo con cálculos teóricos [38–40], expuestas en este soporte pero no en NS.

La presencia de dos picos de reducción consecutivos correspondientes al cobre (los de menor temperatura), que no mantienen una proporción de magnitudes 1:1 (por lo que no pueden asignarse a las dos etapas de reducción a Cu^+ y a Cu^0 respectivamente), pone de manifiesto la existencia de heterogeneidades en las entidades de óxido de cobre sobre los tres soportes, lo cual está de acuerdo con el análisis mediante EPR expuesto en la sección anterior. De alguna manera, estas heterogeneidades son ligeramente mayores en Cu-NS (mayor separación entre los máximos de las señales) que en Cu-NC y sensiblemente menores en Cu-NR. Finalmente, el pico de reducción a mayor temperatura que aparece únicamente en Cu-NS (266 °C) podría corresponder a la reducción de cationes Cu^{2+} incorporados en la estructura de óxido de cerio, supuestamente más difíciles de reducir [1,8,9] y únicamente presentes, esencialmente, en este catalizador; aunque no se puede descartar que ese pico de mayor temperatura contenga también contribuciones de partículas relativamente más grandes de óxido de cobre.

Cuando sobre los soportes se incorporan cantidades menores de cobre (0.59Cu-NR, 0.16Cu-NS) los perfiles obtenidos son muy similares, pero con la peculiaridad de que las señales (tanto las de cobre como las de cerio) se desplazan a mayores temperaturas. Lo que indica la disminución de la facilidad de reducción, tanto de los átomos de cobre como de los átomos de cerio superficiales, a menor densidad superficial de cobre sobre estos soportes. Por otro lado, el área de las señales de reducción de cobre varía ligeramente apuntando a cambios en las heterogeneidades de las partículas respecto a las de los respectivos catalizadores con mayor carga de cobre. El área de la señal asignada a la reducción de átomos de cerio es, sin embargo, menor en estos catalizadores con menor carga de cobre; indicando

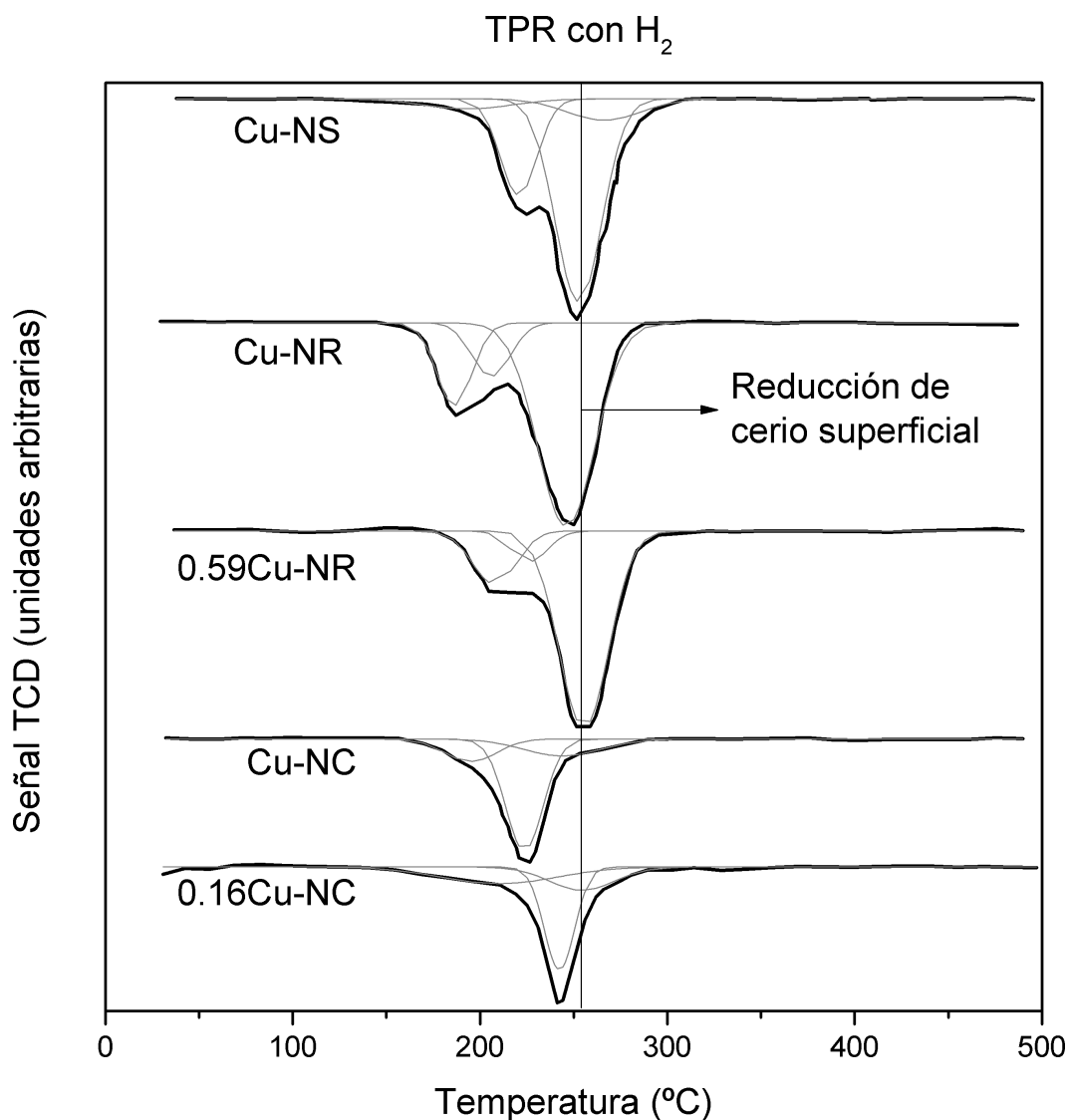


Figura 4.8: Perfiles TPR de los catalizadores indicados. La temperatura indicada para la reducción del cerio es orientativa.

que, aunque la reducción es más favorable, tiene lugar en menor medida (al haber menor densidad de cobre es razonable que la superficie afectada por el mismo sea menor).

Tabla 4.3: Deconvolución de los perfiles TPR de los catalizadores. Temperaturas de reducción en °C (y porcentaje del área total).¹ El área de las señales de reducción de cobre se refieren al área de reducción de cobre total, mientras que el área de las señales de reducción de cerio se refieren al área total (cobre+cerio).

	Posición (Área ¹)			
	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$	$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$	$Cu^{2+}(CeO_2) \rightarrow Cu^0(CeO_2)$
NS	193 (0,15)	221 (0,59)	253 (0,61)	266 (0,26)
NR	186 (0,58)	206 (0,42)	246 (0,67)	
059NR	208 (0,39)	226 (0,61)	255 (0,74)	
NC	195 (0,21)	224 (0,79)	245 (0,20)	
016NC	210 (0,38)	242 (0,62)	266 (0,24)	

4.2. Ensayos catalíticos

En las tres muestras, la actividad catalítica en función de la temperatura sigue un perfil clásico [1, 31, 41, 42]: la conversión de CO aumenta con la temperatura hasta un nivel máximo (en el que prevalece la oxidación de CO) y decrece, posteriormente, al incrementar la oxidación de hidrógeno (figura 4.9). Las curvas de selectividad a CO₂ se muestran en la figura 4.9. Las muestras Cu-NR y Cu-NS muestran pocas diferencias a baja temperatura (durante el predominio de la oxidación de CO) mostrando Cu-NR una actividad ligeramente mayor debido a que posee una mayor densidad de cobre superficial; diferencias que se hacen más evidentes cuanto más favorecida está la oxidación de H₂, especialmente en cuanto a la selectividad se refiere. Esta irregularidades de la selectividad a baja temperatura se han explicado previamente [30] como la capacidad de algunas muestras para provocar la oxidación de hidrógeno a baja temperatura con el CO actuando de promotor; hecho que tendría lugar en Cu-NC y Cu-NR pero no en Cu-NS. En contraste con los anteriores, el catalizador Cu-NC muestra una actividad pobre para la oxidación de ambas moléculas (CO, H₂). A pesar de ello, presenta una ventaja destacable para el proceso CO-PROX, en cuanto a que el ancho de la ventana de conversión de CO por encima del 99 % (gas saliente con menos de 100 ppm) se extiende hasta alrededor de 90 °C cuando es en torno a 60 °C en las otras dos muestras; hecho que viene provocado por la mayor selectividad a CO₂ (y, por tanto, una mayor relación de actividades de oxidación CO/H₂) en esta muestra. Con el objetivo de comparar la selectividad a CO₂ en función tanto de la temperatura como de la conversión de CO, se realizó un experimento adicional, con Cu-NR y Cu-NC, en el cuál los niveles de conversión de CO se igualaban en un rango apropiado de temperaturas (disminuyendo la velocidad espacial sobre el segundo para aumentar el tiempo de contacto entre los gases y la superficie del catalizador, según los ensayos anteriores). Obteniéndose de manera evidente que Cu-NC presenta una mayor selectividad a CO₂, especialmente cuando se alcanzan mayores niveles de conversión de CO (figura 4.10, derecha). La energía de activación aparente (determinada por las gráficas de Arrhenius para las actividades específicas extraídas de los experimentos anteriores figura 4.10 izquierda) presentan diferencias apreciables entre muestras, aunque se encuentran dentro del rango esperado para este tipo de catalizadores [43].

Las actividades de las muestras 0.59Cu-NR y 0.16Cu-NC (como también de las Cu-NR y Cu-NC) se registraron en la celda DRIFTS durante los experimentos *in situ* bajo flujo de mezcla CO-PROX (cuyos resultados se encuentran en la sección 4.4.3) y están representadas en la figura 4.11. En estos resultados se observa que al aumentar la carga de cobre disminuye la actividad en la oxidación de CO de los catalizadores pero, aumenta la selectividad a CO₂.

4.3. Caracterización *ex situ* tras tratamientos bajo atmósfera controlada^V

Para explicar los resultados catalíticos se llevó a cabo un conjunto de experimentos exponiendo a las muestras (tanto soportes como catalizadores, tras la calcinación bajo O₂ diluido a 200 °C durante una hora) a vacío o a una presión de 133 Pa de CO, CO/O₂, CO/O₂/H₂ o H₂ (este último únicamente para los catalizadores), en todos los casos a 200 °C durante una hora para examinar el estado de las superficies mediante XPS después de cada tratamiento (registrándose los espectros, en cualquier caso, tras alcanzar el vacío requerido por el equipo y sin permitir que la muestra entre en contacto con el

^V *Ex situ* hace referencia a la medición de las muestras posteriormente a un tratamiento determinado pero, sin permitir que éstas sufran modificaciones al ser expuestas a atmósferas diferentes. En el caso de los experimentos XPS indica que las muestras fueron tratadas en un cámara anexa al equipo principal, e introducidas directamente al mismo tras el tratamiento.

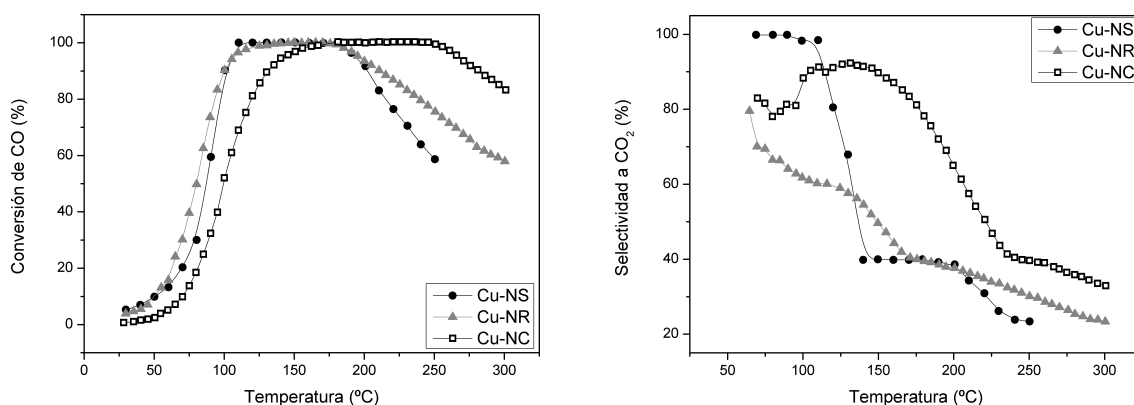


Figura 4.9: Actividad catalítica bajo 1 % CO, 1,25 % O₂ y 50 % H₂(balance de He): conversión de CO (izquierda) y selectividad a CO₂(derecha) para los catalizadores indicados.

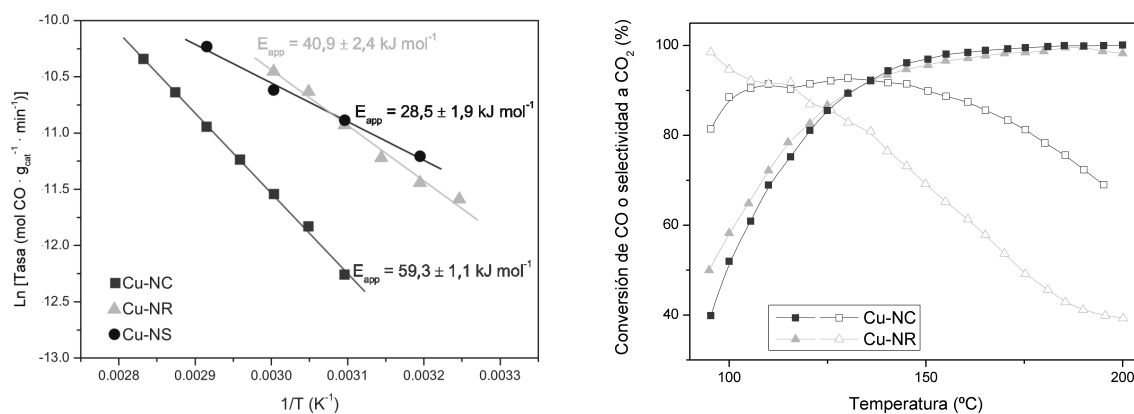


Figura 4.10: Izquierda: Gráficas de Arrhenius para la reacción de oxidación de CO (bajo mezcla CO-PROX). Derecha: Conversión de CO (símbolos sólidos) y selectividad a CO₂ (símbolos huecos) de las muestras Cu-NC y Cu-NR a iguales tiempos de contacto durante ensayos con el reactor catalítico: empleando un GHSV^{IV} aproximadamente 40.000 h⁻¹ para Cu-NC y 80.000 h⁻¹ para Cu-NR.

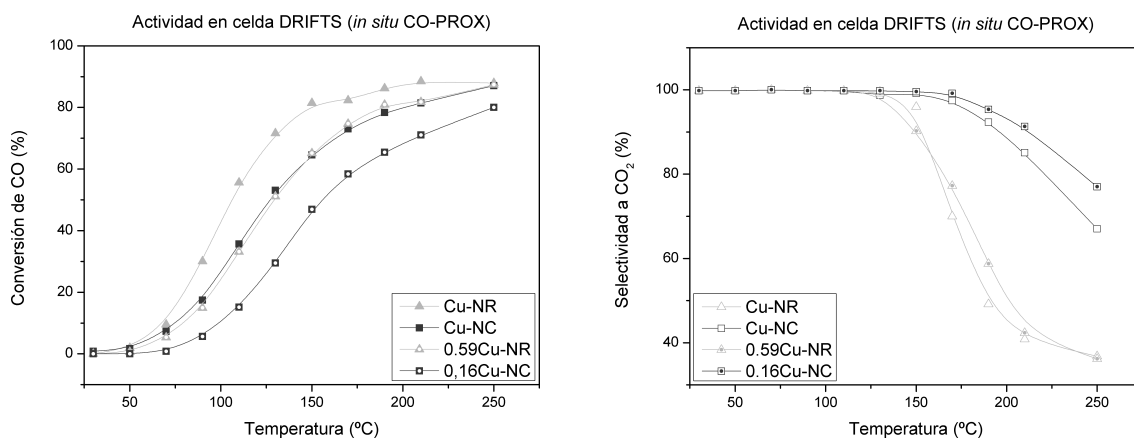


Figura 4.11: Conversión de CO (arriba) y selectividad a CO₂ (abajo) de las muestras Cu-NR, Cu-NC, 0.59Cu-NR y 0.16Cu-NC durante los experimentos DRIFTS *in situ* bajo mezcla CO-PROX.

aire).

4.3.1. XPS

SOPORTES

En la figura 4.12 (arriba) se muestran los espectros XPS del soporte de NR, muy parecido al obtenido para el soporte de NS. El tratamiento con CO apenas provoca cambios en los espectros: las señales de O(1s) quedan ligeramente mejor definidos y aparece una señal de C(1s) en torno a 285 eV que indica la adsorción de carbonilo y la deposición de especies carbonosas (la desproporción de CO puede tener lugar sobre el óxido de cerio [44] y recientemente se ha estudiado en el tipo de soportes empleados en el presente trabajo [3]). Sólo se detecta la reducción significativa (aunque mínima) de los átomos de cerio tras tratar bajo la mezcla CO-PROX.

Al igual que en los casos anteriores, tras la reducción bajo CO, los picos de O(1s) de NC (figura 4.12, abajo) quedan ligeramente mejor definidos, mientras que en el espectrómetro de masas se detecta una señal muy pequeña de CO₂ y trazas de agua. Igualmente, aparece la señal de C(1s) en torno a 285 eV. La reducción del soporte (parcial, aunque claramente mayor que para las otras dos muestras) se manifiesta en la presencia de los picos característicos de Ce(III), 886 y 904 eV [17, 18], en la región Ce(3d). Sin embargo, la interacción de esta muestra con la mezcla estequiométrica CO+O₂ restaura la oxidación inicial de la superficie limpia, el análisis de masas indica una lenta oxidación de CO que alcanza una conversión del 30 % de la mezcla inicial (CO+O₂) al final del experimento. El tratamiento bajo condiciones CO-PROX conduce a resultados similares, mostrando una selectividad a CO₂ mayor del 99 % (dado que las nanopartículas de óxido de cerio empleadas requieren de más de 300 °C para oxidar el hidrógeno [45]) mientras que las señales de O(1s) y C(1s) aparecen mucho más anchas (similares a las originales de NS y NR). La diferencia entre esta señal de O(1s) con la primera (tras ser sometida únicamente a CO) indica la existencia de un tercer pico (530 eV) que puede asignarse a grupos hidroxilo en la superficie. Tras tratar la muestra únicamente con hidrógeno se consigue una reducción mucho mayor del soporte que al tratarla únicamente bajo CO, siendo el espectro muy similar al de Ce₂O₃ [46]. Adicionalmente aparece una señal en la región de C(1s) a 283,5 eV.

CATALIZADORES

Tras tratar los tres catalizadores bajo CO no se detectan diferencias muy significativas entre los espectros de los mismos. En todos ellos se alcanza cierto grado de reducción, tanto del cerio como del cobre (que llega a un estado próximo a Cu₂O). Además, la señal de O(1s) es similar en todas las muestras, con dos picos incluso mejor definidos (529,7 y 531,9) para Cu-NS y Cu-NR. Finalmente, aunque en todos se deposita carbono (señales a 285,6 y 289,7 eV) el grado varía en función del catalizador: Cu-NS << Cu-NR < Cu-NC (lo que apunta a que la magnitud de la desproporción del monóxido de carbono es distinta sobre cada uno de ellos). Por otra parte, al tratar las muestras bajo CO/O₂, desaparece el pico a 285,6 (excepto en Cu-NS, que permanece el 40 %) y el otro disminuye. La reducción de este pico (289,7 eV) puede indicar que se debe a carbonatos que desaparecen cuando el cerio se oxida a Ce⁴⁺ (dado que para este estado de oxidación algunos carbonatos son menos estables, como se observa en los experimentos DRIFTS en la sección 4.4.3). Las señales de cerio indican la reoxidación total de los soportes (pero no del cobre). Bajo la mezcla CO-PROX la evolución de la fase gas muestra una selectividad a CO₂ de más del 95 % para los tres catalizadores.

La representación de las señales Cu(2p) y Cu(L₃M₄₅M₄₅) en un diagrama de Wagner (figura 4.14) de los catalizadores Cu-NS y Cu-NC tras los distintos tratamientos proporcionan una idea del

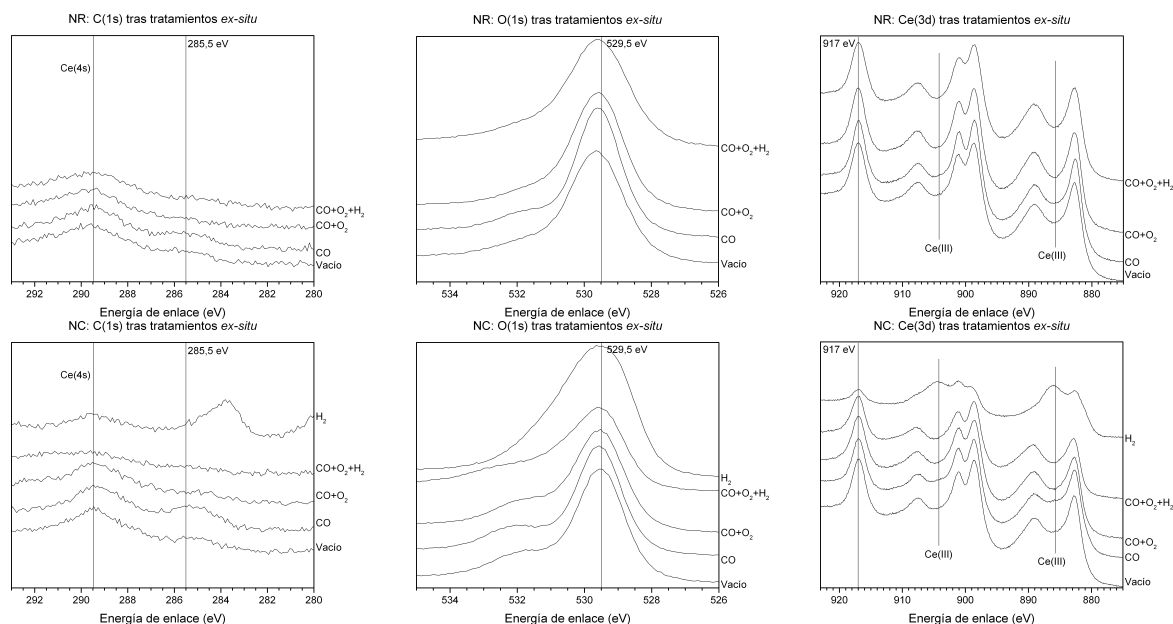


Figura 4.12: Espectros XPS de las regiones indicadas tras los tratamientos *ex situ* de las muestras NR (arriba) y NC (abajo). Realizados a 133 Pa (CO, H₂) o 1.333 Pa (CO+O₂; CO+O₂+H₂) y 200 °C durante una hora.

estado del cobre en cada uno de ellos y en cada una de las muestras. Tras el pretratamiento oxidativo (símbolos con una cruz en el interior), la posición del cobre en ambos catalizadores se sitúa en la pendiente correspondiente a Cu²⁺, a medio camino entre entre la posición correspondiente a cobre aislado (Cu-ZSM-5 ión.) y la correspondiente a CuO cristalino. Lo cuál, indica que el óxido de cobre está más o menos disperso sobre los soportes. Tras el tratamiento a 200 °C a vacío durante una hora (símbolos con un 1) la posición del cobre se aproxima a la pendiente correspondiente a Cu⁺. En la muestra Cu-NS el cobre queda más reducido y el parámetro Auger disminuye en mayor medida (quedando desplazado hacia abajo en el diagrama). Tras el tratamiento con CO (símbolos con un 2) el cobre en ambos catalizadores queda muy próximo, situándose en la línea de Cu⁺. La relación de esta posición con la inicial (línea punteada inferior) es similar a la que hay entre CuO y Cu₂O (línea punteada superior), lo que puede indicar que el CO reduce el cobre de las partículas a cobre (I) sin afectar a su tamaño o interacción con el soporte. El tratamiento con CO y O₂ (símbolos con un 3) separa las señales de los catalizadores quedando el cobre en Cu-NS más próximo de la pendiente de Cu²⁺ y el cobre en Cu-NC más próximo de la pendiente de Cu⁺: el oxígeno contrarresta la acción del monóxido de carbono, pero lo hace en mayor medida en Cu-NS. La mezcla CO-PROX (CO+O₂+H₂, símbolos con un 4) tiene efectos diferentes en ambos catalizadores. En Cu-NS parece que el hidrógeno favorece la reducción del cobre (quedando la señal de cobre próxima a la 3 de Cu-NC) mientras que en Cu-NC no especialmente. Respecto a la señal inicial, el efecto de la mezcla en este catalizador es, por una parte, reducir parcialmente el cobre (la señal queda a medio camino entre las pendientes de Cu²⁺ y Cu⁺) y, por otra parte, aproximar la señal de cobre a las zonas de partículas agregadas (arriba, en el diagrama). El tratamiento únicamente con H₂ (símbolos con un 5) también difiere en cada catalizador: en Cu-NS el efecto es prácticamente idéntico al del CO, quedando el cobre muy próximo a la línea de Cu⁺; pero, en Cu-NC el nivel de reducción es menor y, de nuevo, el cobre se aproxima (un poco) a la zona de cobre agregado. Este último efecto es mayor con el hidrógeno que con el monóxido de carbono y mayor aún con ambos gases juntos (como se observa comparando la

4.3. CARACTERIZACIÓN *ex situ* TRAS TRATAMIENTOS BAJO ATMÓSFERA CONTROLADA

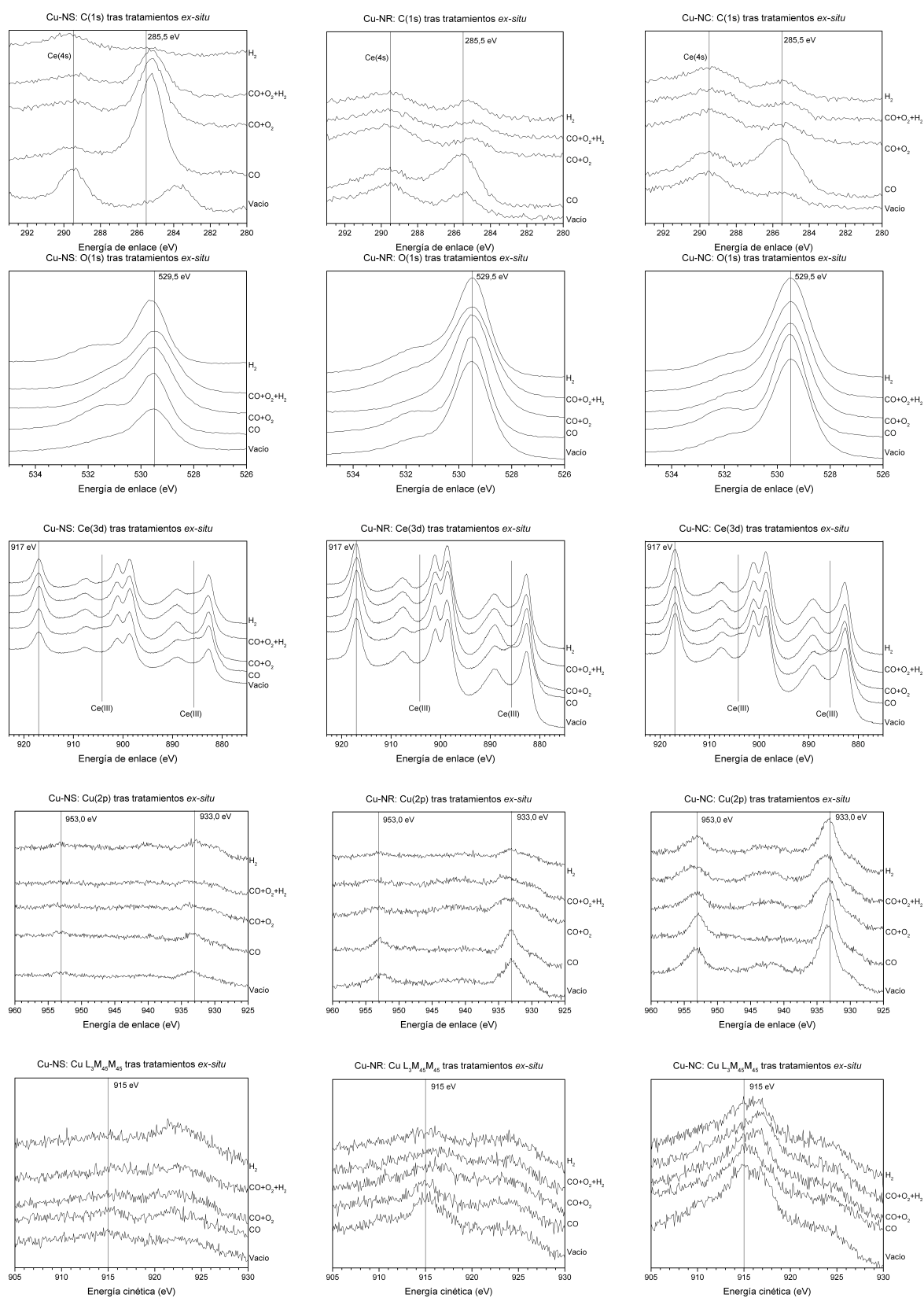


Figura 4.13: Espectros XPS de las regiones indicadas tras los tratamientos *ex situ* de las muestras Cu-NS (izquierda), Cu-NR (centro) y Cu-NC (derecha). En todos los casos realizados a 133 Pa (exceto el tratamiento a vacío) y 200 °C durante una hora.

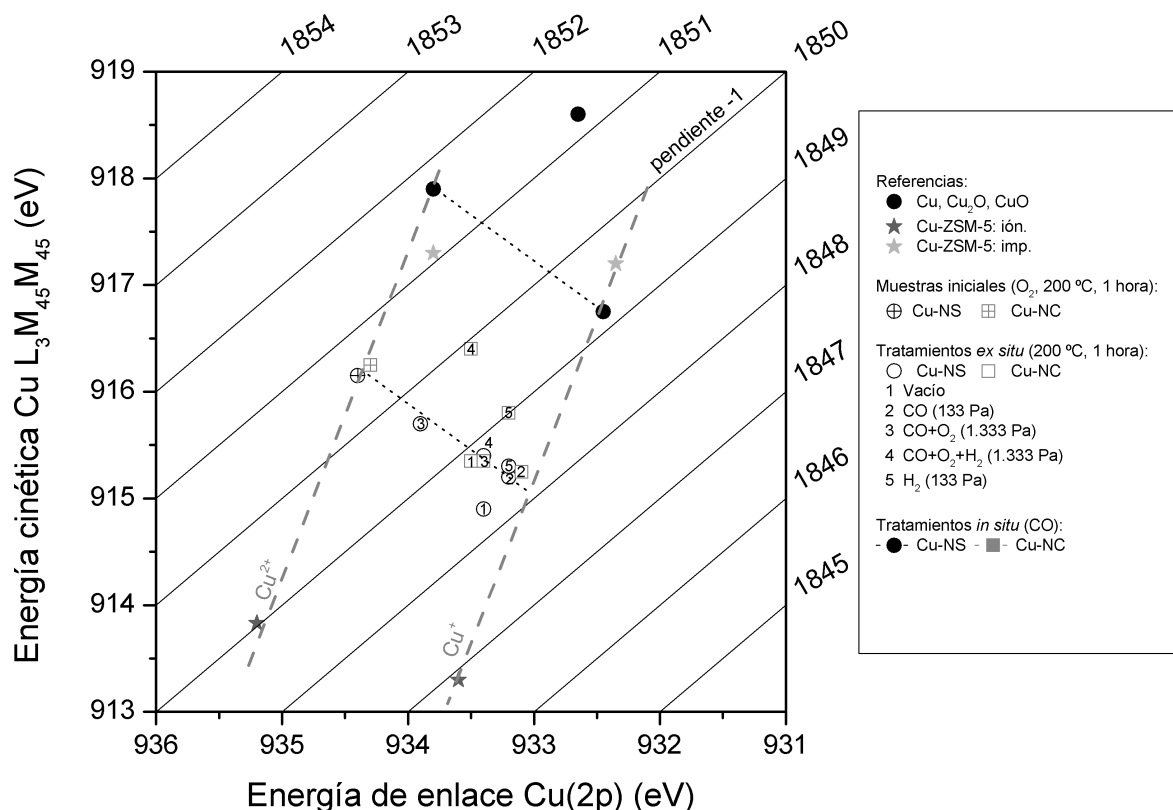


Figura 4.14: Diagrama de Wagner para el análisis XPS *ex situ* de las muestras Cu-NS y Cu-NC. Los detalles sobre los puntos de referencia se encuentran en la sección 2.3.7 del capítulo 2.

evolución de los puntos 2→5→4, especialmente en Cu-NC). Por otra parte, afecta en mucho mayor grado a Cu-NC que a Cu-NS y en principio puede deberse, bien a la aglomeración de las partículas de cobre, bien a cambios en la interacción con el soporte o bien a la modificación de la estructura de las partículas. Las relaciones Cu/(Cu+Ce) en cada uno de los experimentos pueden dar una idea de la importancia del tamaño de partícula; el cuál apenas varía para Cu-NC (siendo 0,165 tanto en el punto 1 como en el 4), indicando que el ascenso en el diagrama no se debe al aumento en el tamaño de las partículas de óxido de cobre.

Los datos de Cu-NR (no incluidos en la figura) son parecidos a Cu-NC a vacío, bajo CO y bajo CO/O₂; pero tras el contacto con la mezcla CO-PROX, se reduce completamente a un fase del tipo Cu₂O. La relación atómica no cambia en los experimentos (original:11.5; CO-PROX: 11.0; H₂:11.1 %).

4.4. Caracterización *in situ*^{VI}

El análisis bajo condiciones de reacción de los catalizadores permite evaluar el comportamiento de los mismos de una manera más precisa que la caracterización posterior al tratamiento (*ex situ*), incluso si la medida en el último caso se llevase a cabo sin contacto intermedio con el aire. Así, se estudió (mediante XPS, XANES y DRIFTS) la respuesta de Cu-NC y Cu-NS a un flujo de CO en función de la temperatura; así como el comportamiento de los tres catalizadores bajo un flujo de gases

^{VI}*In situ* indica que el registro de espectros se realizó estando la muestra en cuestión en contacto con la atmósfera apropiada y a la temperatura correspondiente.

compuesto de CO, O₂ y H₂ (mezcla CO-PROX)^{VII}.

4.4.1. XPS con radiación sincrotrón bajo flujo de CO

En el presente apartado tan sólo se presenta una muestra representativa de los espectros, aquéllos que son más relevantes. Puede encontrarse, sin embargo, la relación completa de espectros registrados en el apéndice B.

Se realizaron tratamientos bajo CO a diferentes temperaturas de las muestras pretratadas bajo oxígeno diluido en inerte a 500 °C. Se observan importantes efectos de carga cuando las muestras no se encuentran en un estado suficientemente reducido y que impiden obtener detalles de los correspondientes espectros, pues se obtienen espectros muy distorsionados (ensanchamiento y desplazamiento a menor energía) debido a efectos de carga. Esta carga es de mayor magnitud que en sistemas de XPS de laboratorio, dada la gran intensidad del haz de rayos X obtenida en sincrotrones; además, no es posible suprimirla al no poder emplearse un cañón de electrones para compensarla (como ocurre en los equipos comunes de laboratorio). Básicamente, dicho estado reducido se comienza a alcanzar en las muestras al tratarlas bajo CO a una temperatura superior a 120 °C. El catalizador Cu-NC es el que sufre los efectos de carga hasta temperaturas más altas (alrededor de 150 °C), como puede observarse en los sondeos iniciales (figura B.1 del apéndice B). Estos efectos son más intensos para bajas energías cinéticas de los electrones emitidos; lo que implica que las regiones en las que los electrones emitidos tienen una energía cinética baja a estas temperaturas (120 °C en Cu-NS y 120-150 °C en Cu-NC) necesitan una corrección adicional de la posición a la que aparecen: aunque se tome como referencia el pico característico 3d_{5/2} a 917,0 eV del cerio (IV) las señales no quedan bien situadas.

Los espectros a baja temperatura sufren una gran distorsión (ensanchamiento y desplazamiento a menor energía) debido a efectos de carga. Esta carga es de mayor magnitud que en sistemas de XPS de laboratorio, dada la gran intensidad del haz de rayos X obtenida en sincrotrones; además, no es posible suprimirla al no poder emplearse un cañón de electrones para compensarla (como ocurre en los equipos comunes de laboratorio). Mientras que la muestra de Cu-NC presenta una importante distorsión de los espectros XPS debido a efectos de carga (ensanchamiento y desplazamiento a menor energía) a 120 y 150 °C, Cu-NS muestra sólo una ligera distorsión a 120 °C (figura B.1 del apéndice B). Estos efectos son más intensos para bajas energías cinéticas de los electrones emitidos; lo que implica que las regiones a estas temperaturas necesitan una corrección adicional de la posición a la que aparecen: aunque se tome como referencia el pico característico 3d_{5/2} a 917 eV del cerio (IV) las señales no quedan bien situadas.

Cada muestra tiene un 1 % en peso de cobre (respecto a peso total de catalizador) que, como ya se ha indicado, implica una concentración superficial 6,5 veces mayor sobre NC que sobre NS cuando se tienen en consideración las áreas superficiales de cada soporte. Pero teniendo en cuenta las secciones eficaces calculadas para cobre y cerio la relación entre sus señales (expresada como Cu/(Cu+Ce)) es sólo de alrededor de 2,4 veces mayor en Cu-NC que en Cu-NS. Mientras que en el primero disminuye desde 0,42 a 120 °C a 0,39 a 150 °C y 180 °C y finalmente a 0,36 a 280 °C; en el segundo la relación disminuye de 0,17 a 120 °C a 0,16 entre 150 y 240 °C, incrementando a 0,21 a 270 °C. Dado que la técnica XPS es superficial, el hecho de que se detecte una cantidad de cobre menor que la esperada (en base a la respectiva densidad superficial de cobre) en Cu-NC respecto a Cu-NS, implica un tamaño de partícula en la primera tal que impida el escape de parte de los electrones de la propia partícula. A partir de la relación entre las áreas de la región Cu(2p) de ambos catalizadores puede estimarse que

^{VII}Dada la limitación de tiempo disponible el estudio no es completo. Éste quedaría más completo con las muestras caracterizadas bajo H₂ y bajo la mezcla CO-PROX con las técnicas empleadas en sincrotrón.

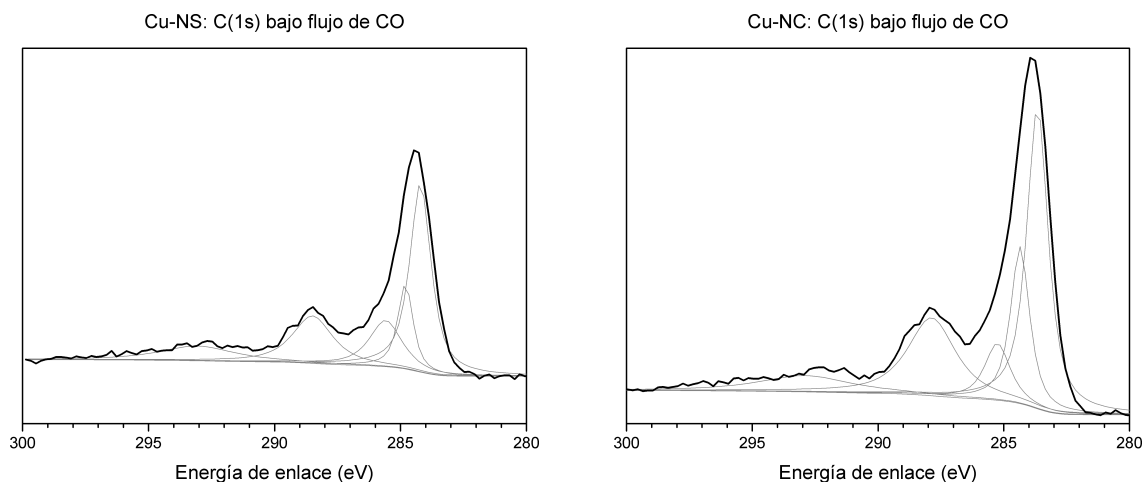


Figura 4.15: Espectros XPS C(1s) bajo CO a 180 °C de las muestras Cu-NS (izquierda) y Cu-NC (derecha).

en Cu-NC se detecta un 35 % del cobre que se detecta en Cu-NS y puede, por tanto, concluirse que las partículas de óxido de cobre tendrán un tamaño, al menos, dos o tres veces mayor que en Cu-NS. De la misma forma, la sinterización provoca la disminución de la intensidad del espectro de esta región al aumentar la temperatura bajo CO y, consecuentemente, la disminución de la relación $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$. Finalmente, el incremento en Cu-NS de la señal de cobre y de la relación $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$ a 270 °C puede explicarse por la liberación de cobre que estuviese inicialmente dentro de la estructura del óxido de cerio (ver arriba: 4.4). Este hecho apunta a que se hubiera producido una reducción importante del cobre a cobre metálico, condición bajo la cual se produce la segregación del cobre en la estructura fluorita del CeO_2 hacia la superficie de la muestra [8].

La forma de la región 1s del carbono (figura 4.15 y figura B.2) es muy similar en ambas muestras a todas las temperaturas (con la única excepción de Cu-NC a 120 °C) y está compuesta de tres señales: la principal en torno a 285 eV y otras dos de menor intensidad a 288-289 y 292-293 eV. Que pueden asignarse de la siguiente forma: la primera a CO (adsorbido o no), la segunda a carbonatos adsorbidos junto con la contribución de Ce(4s), y la tercera a CO_2 gas. Similares posiciones e intensidades se han obtenido para la cara (111) del cobre bajo CO [47]. La región Cu-NC a 120 °C muestra un espectro deformado en el que se observan dos contribuciones principales de mayor anchura respecto al resto de temperaturas.

La región 1s de oxígeno (figura 4.16 y figura B.3) para Cu-NS está compuesta por una señal ancha asimétrica; en cambio, la muestra de Cu-NC a 180 y 280 muestra un pico simétrico bien definido (529 eV) junto con un hombro superpuesto a en torno a 531 eV. En todos los casos los espectros pueden ser separados en tres contribuciones (tabla B.2) a 531, 530 y 529 eV (teniendo el último el 50 % del área total). Los espectros a menor temperatura están, de nuevo, desplazados y distorsionados, conduciendo a la mezcla de señales en Cu-NC. Estos espectros de los catalizadores son muy próximos a los de los soporte, por lo que no es (aparentemente) detectado ningún oxígeno perteneciente a entidades de óxido de cobre y las diferencias entre muestras se deben exclusivamente a las caras de óxido de cerio expuestas: en el óxido de cerio que deja expuestas las superficies (001) hay una mayor diferencia entre átomos superficiales y átomos internos respecto al óxido de cerio que deja expuestas las superficies (111) por lo que, en este último, la señal es más ancha y peor definida.

Para ambas muestras y todas las temperaturas la región 3d del cerio (figura 4.17, figura B.5 y tabla B.4) es muy similar y próxima al espectro del cristal de óxido de cerio [48]. Sin embargo, la forma en torno a 885 eV indica la reducción parcial del cerio [17]; por lo que el espectro de la

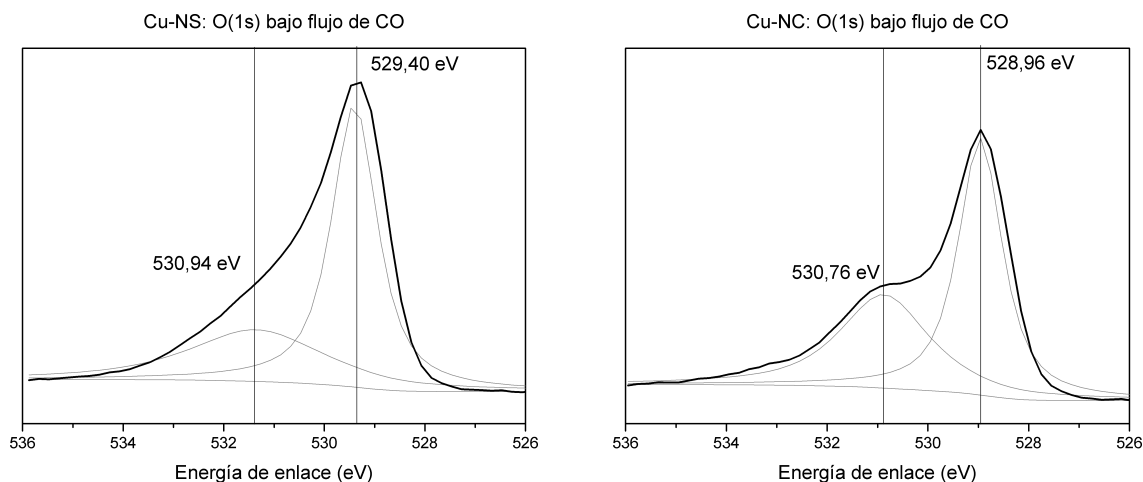


Figura 4.16: Espectros XPS O(1s) bajo CO a 180 °C de las muestras Cu-NS (izquierda) y Cu-NC (derecha).

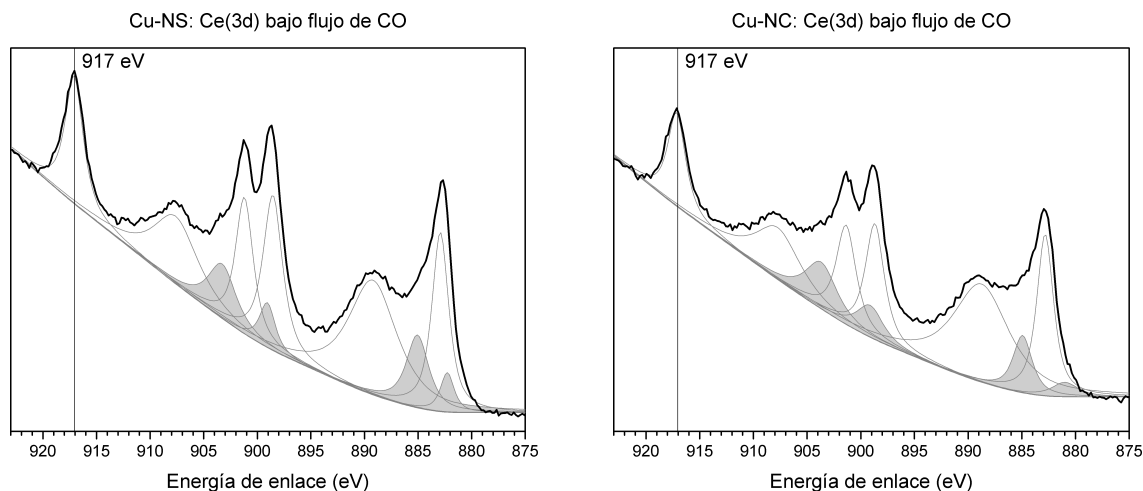


Figura 4.17: Espectros XPS Ce(3d) bajo CO a 180 °C de las muestras Cu-NS (izquierda) y Cu-NC (derecha). Los picos sombreados son las contribuciones de Ce(III).

región 3d del cerio puede explicarse como la superposición de los espectros del cerio (IV) y del cerio (III), siendo mayoritario el primero. Cada una de las dos señales espín-órbita (5/2 y 3/2) del cerio (IV) está compuesta por tres picos distanciados 6 y 16 eV (segundo y tercero respecto al primero). Mientras que las señales de cerio (III) están compuestas por dos picos separados 3-4 eV. El desplazamiento entre dobletes espín-órbita del nivel 3d es 18 eV para ambos estados de oxidación. Los primeros picos de cada estado de oxidación están separados en torno a 1 eV en Cu-NS y 1,3 eV en Cu-NC. De nuevo, a menor temperatura las señales son más anchas. Comparando las áreas de cerio (IV) y cerio (III) es posible obtener cierta información sobre el grado de reducción, pero los resultados muestran pocos cambios. En ambas muestras el área de la señal de cerio (III) representa un 20 % del área total a todas las temperaturas, ligeramente mayor al alcanzar la temperatura máxima: 21 % en Cu-NS y 24 % en Cu-NC (aunque estas temperaturas son 270 y 280 °C, respectivamente).

El espectro de la región Cu(2p) muestra un par de picos debido al acoplamiento espín-órbita, desplazados en torno a 20 eV y la señal de Cu(2p)_{3/2} en 933,5 eV. Aparentemente, no hay rastro de satélites *shake-up* de cobre (II) de la señal Cu(2p)_{3/2} (la región de satélites del pico Cu(2p)_{1/2}) está fuera del rango registrado) excepto por un ligero incremento entre 120 y 150 °C en Cu-NC. Como

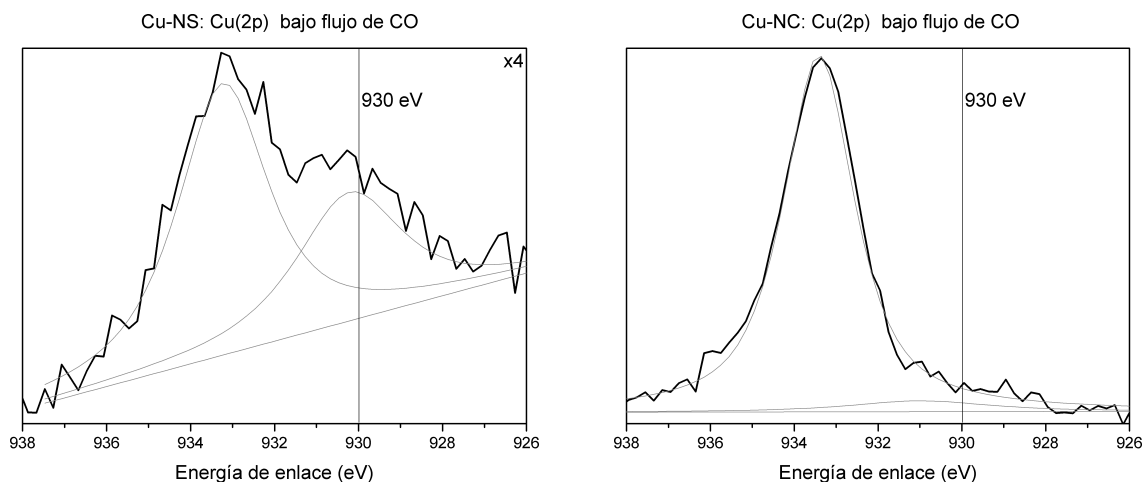


Figura 4.18: Espectros XPS Cu(2p) bajo CO a 180 °C de las muestras Cu-NS (izquierda) y Cu-NC (derecha). Como se indica en la figura (x4), la intensidad del primero está multiplicada por cuatro.

una característica poco habitual en materiales de óxido de cobre pero presentado anteriormente en óxidos mixtos de Cu-Ce-La [49], Cu-Mn y Cu-Co con estructura espinela [50–52] y el material amorfo $(\text{CuI})_{0.45}-(\text{Ag}_2\text{WO}_4)_{0.55}$ [53], la muestra Cu-NS muestra una señal significativa a 930-931 eV. En Cu-NC hay una ligera presencia de esta señal a 150, 180 y 280 °C. Para ambos catalizadores, la señal principal de $\text{Cu}(2p)_{3/2}$ puede ser dividida en dos contribuciones (figura 4.18) en torno a 933,5 y 931-930 eV, excepto en Cu-NC a 120 y 150 °C en que existe una tercera en torno a 934 eV. Esta última, debida posiblemente a cobre (II) a pesar de que no aparezca claramente la señal satélite, decrece con la temperatura: 25 % de la señal a 120 °C, 15 % a 150 °C y desaparece a mayores. Las otras dos pueden ser asignadas a cobre (I) con diferente entorno químico, particularmente, el pico a 931 proviene de átomos en la interfaz con el óxido de cerio. Anteriormente [49], esta señal a baja energía de enlace fue asignada a dímeros de cobre (II) sobre la superficie del óxido de cerio, sabiendo que tales dímeros existían gracias a ensayos EPR [26, 54] o a átomos de cobre (I) en entornos octaédricos de óxidos mixtos [55]; el presente trabajo descarta estas posibilidades para los compuestos estudiados, como será explicado gracias a los cálculos teóricos de desplazamiento de niveles internos en la sección 5.6. En ambas muestras la intensidad de este último pico aumenta hasta 180 °C y disminuye a mayores temperaturas.

La región Auger $L_3M_{45}M_{45}$ (figura 4.19 y figura B.4) del cobre muestra una forma no clásica (en relación con referencias típicas de CuO, Cu₂O o Cu) que presenta similitudes con la descrita en cristales de óxido de silicio conteniendo cobre por Ghijsen *et al.* [56] y Hussain *et al.* [57] en 1988 y Yano *et al.* en 2003 [58]. Se distinguen en los espectros de las muestras dos grupos de señales con una energía cinética en torno a 910-917 y 920-925 eV. Representando el primer grupo el 70 % del área total y pudiendo dividirse en dos picos (tabla B.3): para Cu-NS a 913 y 916 eV y para Cu-NC a 911 y 916 eV. El segundo grupo tiene dos contribuciones a 922 y 924 eV en ambos casos. Además de la posición, la relación de intensidades entre señales es diferente: mientras que es 3:4:2:1 (de menor a mayor energía cinética) en Cu-NS, es 1:6:2:1 en Cu-NC. Hasta ahora, se han tomado dos aproximaciones completamente diferentes para asignar estas señales, Hussain y Ghijsen argumentan que pertenecen a diferentes transiciones: como un proceso Coster-Kronig (un proceso Auger en el cuál el hueco se rellena con un electrón proveniente de una subcapa de la misma capa; considerando el estado inicial Cu(I): $2p_{1/2}^1 2p_{3/2}^4 3d^{10} \rightarrow 2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^3 3d^9$) seguido del proceso Auger ($2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^3 3d^9 \rightarrow 2p_{1/2}^2 2p_{3/2}^4 3d^7$) para el pico en 910-916 eV y otro en el cuál el estado final es una mezcla covalente entre el estado final habitual, $2^5 3d^8$, y un estado en el que el electrón ha sido eliminado del ligando (L), por ejemplo

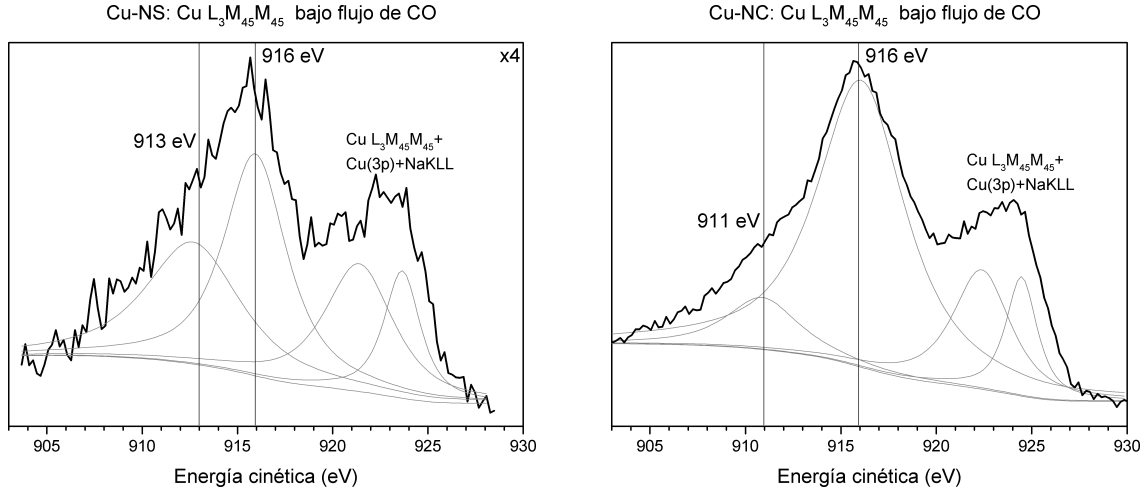


Figura 4.19: Espectros de cobre $L_3M_{45}M_{45}$ (Auger) a 180 °C bajo CO de Cu-NS (izquierda) y Cu-NC (derecha). Como se indica en la figura (x4), la intensidad del primero está multiplicada por cuatro.

un átomo de oxígeno ($2p^53d^{10} \rightarrow (2p^63d^8 + 2p^63d^9L^{-1})$) para el pico a 922 eV. En el caso de estar presente Cu(II) el estado inicial (antes de arrancar el primer electrón) puede tener cierto grado de covalencia ($2p^63d^9 + 2p^63d^{10}L^{-1}$), lo que da como consecuencia más posibilidades para los estados finales: ($2p^63d^7 + 2p^63d^9L^{-2}$). Yano, sin embargo, argumenta que siendo sus señales en torno a 910-914 señales principales (en sus muestras) no pueden pertenecer a transiciones de baja probabilidad y deben provenir de átomos de cobre con un entorno químico especial (en los que la elevada localización de los huecos en orbitales 3d reduzca la energía cinética de los electrones emitidos, respecto al cristal de Cu_2O). A pesar de lo cuál asigna el pico a 922 al proceso Auger KLL del sodio, con la base de no aparecer en sus muestras libres de sodio. Finalmente, la precisa asignación (en posiciones e intensidades) de las señales de Auger del cobre (metálico) realizada por Antonides [59–61] muestran que el pico a 914 eV en el espectro $L_3M_{45}M_{45}$ es debido a un estado final 1S , mientras que el pico principal a 918 eV se debe a un estado final 1G y la región 916-917 se debe al proceso Auger $L_3M_{45}M_{45}$ después de un proceso Coster-Kronig. La asignación propuesta en el presente trabajo (figura 4.19) es la siguiente: la señal de energía cinética entre 911 o 913 y 916 eV se debe a átomos de cobre que tienen mayores distancias Cu-Cu (respecto a CuO , Cu_2O y cobre metálico), ya que Yano tendría razón al considerar que las señales principales deben venir de átomos con un entorno químico particular: la señal principal estaría de 2 a 7 eV desplazada. Sin embargo, las señales a 922 y 924 eV deben asignarse a una mezcla de contribuciones provenientes del Auger del cobre ($L_3M_{45}M_{45}$), del auger del sodio (KLL) y de la señal Cu(3p) (cuya energía cinética varía en los espectros Auger respecto a la exploración inicial). El incremento detectado en la región auger del cobre al cambiar la energía de excitación indica que la primera señal, Cu(3p), es la mayoritaria; y, en mayor grado, en Cu-NC (más detalles sobre la justificación de esta asignación en la sección B.2 del apéndice B). Dada su similar posición en ambas muestras y su mayor importancia en el espectro (60 % en Cu-NS y 85 % en Cu-NC), las señales que aparecen a 916 eV deben corresponder con el grueso de las partículas de óxido de cobre. En cambio, las pequeñas contribuciones a 911 (Cu-NC) y 913 (Cu-NS) eV pueden relacionarse con los átomos de cobre en posiciones interfaciales, que existen en menor proporción y presentan mayores distancias cobre-cobre (como se verá más adelante en el estudio teórico, sección 5.3.3). Esta asignación de señales a posiciones interfaciales es consistente con la densidad de átomos sobre cada soporte: Cu-NS muestra una cantidad de átomos en la interfaz (40 %) mucho mayor que Cu-NC (15 %).

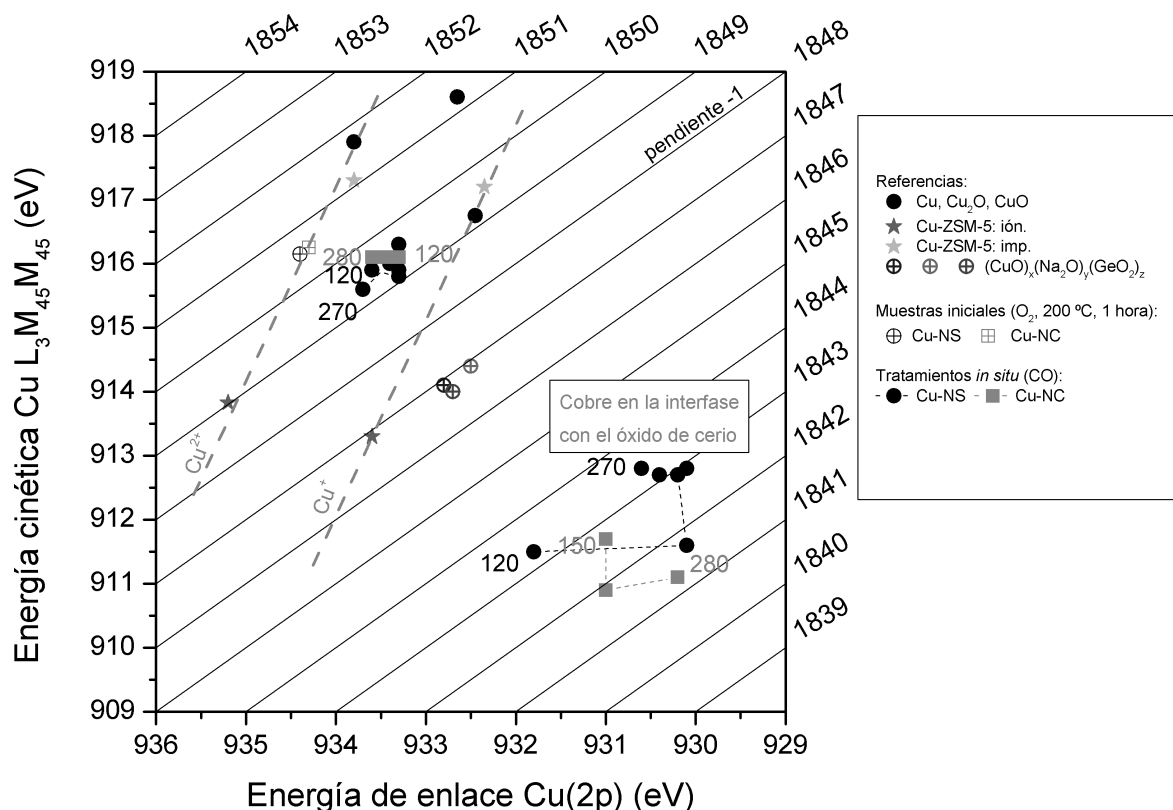


Figura 4.20: Diagrama de Wagner para el análisis XPS *in situ* de las muestras Cu-NS y Cu-NC.

En la figura 4.20 está representado el diagrama de Wagner de cobre en estos experimentos para los catalizadores Cu-NS y Cu-NC. Para las señales correspondientes al grueso de las partículas de cobre, señal principal tanto de Cu(2p) como de Cu(L₃M₄₅M₄₅), se obtienen valores habituales del parámetro Auger: entre 1.849 y 1.850. Situándose los puntos de ambos catalizadores a mitad de camino entre las pendientes que se asignan a compuestos de Cu²⁺ y Cu⁺, y a mitad de camino entre las zonas correspondientes a Cu_xO disperso (sobre zeolitas) y a cristales de CuO o Cu₂O. Como diferencia con los resultados en los XPS *ex situ*, los experimentos en sincrotrón muestran valores de reducción del cobre más bajos (quizás porque las muestras no se registran a completo vacío sino bajo una pequeña presión de gas sobre la superficie). Considerando la asignación indicada previamente para los átomos de cobre en la interfaz entre óxidos, se obtiene que estos tienen valores muy bajos del parámetro Auger (1.841 a 1.843). Como se indicó en la sección 2.3.7 del capítulo 2, la interacción con otros óxidos provoca la disminución del parámetro Auger, como también lo hace la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺; por lo que la posición de las señales de interfaz en el diagrama es compatible con cobre (I) interaccionando con otros óxidos. En este sentido, la interacción con la interfaz provocaría la disminución de los factores extraatómicos en la relajación del hueco (es decir, disminuiría la participación del estado final en la relajación).

4.4.2. XANES con radiación sincrotrón bajo flujo de CO

En ambas muestras la región L₃ del cobre registrada a través de los electrones Auger emitidos (figura 4.21, arriba) presenta un pico a 931,8 eV, que puede asignarse a Cu(II), y otro más ancho en torno a 934,5 eV, que puede asignarse a Cu(I) y Cu(0). Las intensidades varían entre las muestras y a cada temperatura registrada. La intensidad del primer pico de Cu-NS decrece con la temperatura (excepto de 120 a 150 y de 210 a 240, en los que permanece prácticamente sin cambio). En Cu-NC

la intensidad decae desde 90 hasta 150, con un ligero incremento a 180 y uno mayor a 280 °C. Con respecto al segundo pico, la intensidad es muy baja y casi idéntica entre 90 y 180 °C para Cu-NS; con un incremento a 240 y (en menor medida) 270 °C. En Cu-NC incrementa a 280 °C a la vez que se produce el ensanchamiento de la señal (alcanzando 933,5 y 935,5 eV). A baja temperatura Cu-NS carece casi por completo de intensidad en el segundo pico mientras que en Cu-NC éste tiene entre la mitad y un tercio de la intensidad del primero; lo que indica un mayor grado de reducción inicial en Cu-NS. Sin embargo, a mayor temperatura Cu-NS está, prácticamente reducido, mientras que Cu-NC continúa en, prácticamente, el mismo estado de oxidación. Por otra parte, cuando se registran todos los electrones emitidos (figura 4.21, abajo) la relación de señales cambia ligeramente. De manera que se incrementa la proporción del segundo sobre el primero, indicando una mayor participación de estados reducidos en el interior de las partículas de Cu_xO . Estos resultados no son contradictorios con los experimentos XPS (aún cuando muestran estados de oxidación diferentes para los mismos elementos en las mismas condiciones), pues en cada uno se obtiene información a distinta profundidad. La región Cu(2p) obtenida es representativa de una capa de espesor inferior a 16 Å mientras que la profundidad que puede registrarse en estos experimentos XANES es de hasta 53 si se registran los electrones Auger emitidos o de hasta 141 Å [62] si se registran todos los electrones emitidos, entre tres y nueve veces mayor.

Exceptuando la intensidad global de las señales no hay diferencia entre los espectros de los bordes M_4 (895-915 eV) y M_5 (875-915 eV) del cerio en los catalizadores (figura 4.22). Los espectros del borde M_4 del cerio en ambas muestras e independientemente de la temperatura se compone de una señal de mayor intensidad en torno a 902 eV y otra de menor intensidad a 907 eV. En cambio, los espectros del borde M_5 no son iguales para ambos catalizadores aunque también se componen, principalmente, de dos señales parecidas a las anteriores. En Cu-NS éstas aparecen en torno a 884 eV (la principal) y 890 eV; exceptuando en el registro a 180 °C en el cuál el pico principal se desplaza ligeramente a menor energía. En cambio, en Cu-NC ocurre al contrario: a 180 °C las señales se sitúan en torno a 884 y 890 eV mientras que para el resto se desplazan a menores energías de absorción (ligeramente para 150 °C y en mayor medida para 120 y 180 °C). En todos los casos se detecta un engrosamiento de las señales principales a menor energía, más marcados para el borde M_5 . La forma de los bordes indica una predominancia de cerio (IV), siendo el pico secundario de mayor energía el que determina la presencia de este estado de oxidación al no aparecen en Ce(III) puro [63]. Sin embargo, la anchura de las señales principales y los marcados hombros en el caso del borde M_5 apuntan a cierta cantidad de Ce(III).

4.4.3. DRIFTS

SOPORTES BAJO FLUJO DE MEZCLA CO-PROX

En contacto con la mezcla CO-PROX, los espectros de los tres soportes (figura 4.23) exhiben bandas correspondientes a carbonatos e hidroxilos, pero ninguna en la región de grupos carbonilos (como cabe esperar en muestras de óxido de cerio [64]). A temperatura ambiente, tanto NS como NR presentan un mayor número de señales que NC (aunque la intensidad máxima es parecida). En cambio, en la región de hidroxilos, NS presenta una mayor intensidad relativa (y área) que NC y éste mayor que NR. En todo caso, las diferencias observadas en términos de intensidades generales deben estar relacionadas, fundamentalmente, con las diferencias estructurales y morfológicas entre cada muestra; consecuencia de los parámetros de preparación empleados (uso de microemulsiones o método hidrotermal). En este sentido, resulta interesante el análisis de las características de las bandas presentes en cada caso como función de las diferencias estructurales/morfológicas entre los tres soportes.

En la región de grupos hidroxilo puede distinguirse tres contribuciones diferentes. La primera,

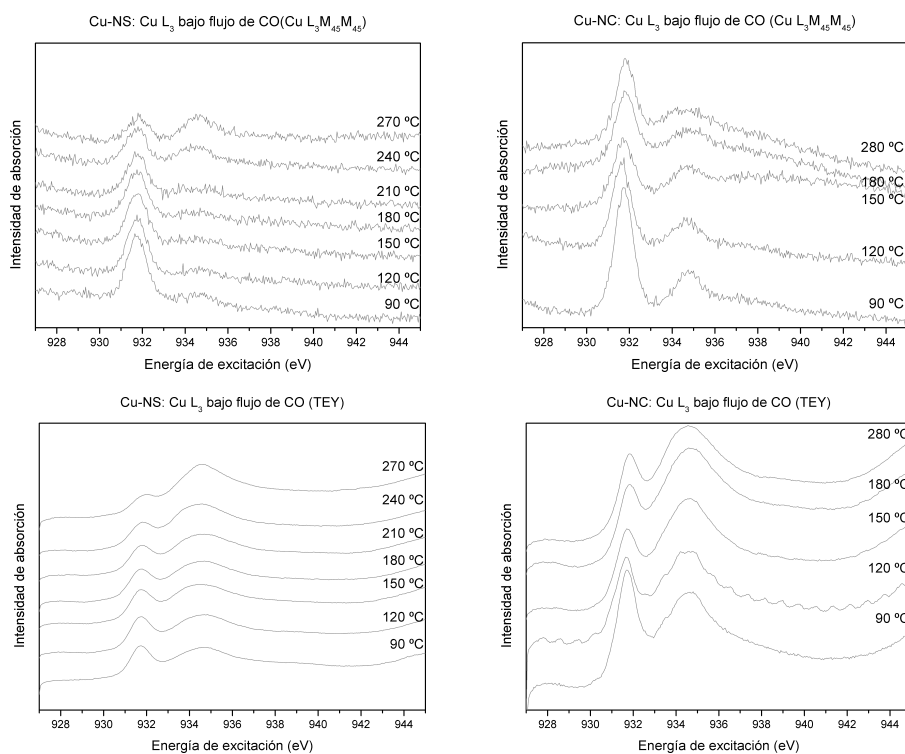


Figura 4.21: Espectros XANES del borde L_3 del cobre bajo flujo de CO desde 90 a 270 °C (en saltos de 30 °C) en las muestras de Cu-NS (izquierda) y Cu-NC (derecha) detectando la intensidad de los electrones de la región $Cu(L_3M_{45}M_{45})$, arriba, o los electrones totales (TEY), abajo.

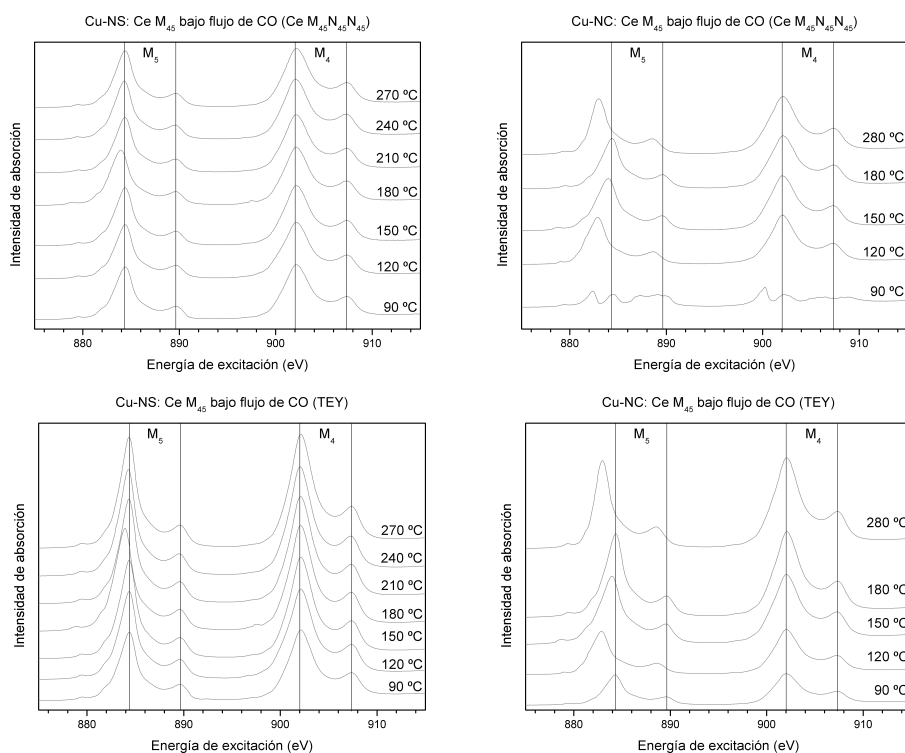


Figura 4.22: Espectros XANES de los bordes M_4 y M_5 del cerio bajo flujo de CO desde 90 a 270 °C (en saltos de 30 °C) en las muestras de Cu-NS (izquierda) y Cu-NC (derecha) detectando la intensidad de los electrones de la región $Ce(M_{45}N_{45}N_{45})$, arriba, o los electrones totales (TEY), abajo.

debida a grupos formiato, se caracteriza por señales débiles entre 2.850 y 2.920 cm^{-1} en los tres soportes. La segunda contribución, muy ancha (abarcando el rango 2.500-3.700 cm^{-1}) se debe a grupos hidroxilo adsorbidos sobre las superficies y enlazados mediante puentes de hidrógeno. La tercera contribución, con señales a mayor frecuencia y más o menos agudas, se debe diferentes tipos de grupos hidroxilo: tricoordinados (3.500-3.600 cm^{-1}), bicoordinados (3.650-3.680 cm^{-1}) y monocoordinados (3.690-3.710 cm^{-1}). La intensidad de las señales de grupos hidroxilo disminuyen al aumentar la temperatura, mientras que en NS y NC parece que los grupos formiato se intensifican. NS tiene dos bandas anchas alrededor de 3.200 y 3.300 cm^{-1} , junto con numerosas señales agudas entre 3.600 y 3.700 cm^{-1} . El soporte NC, tiene una banda principal en 3.300 cm^{-1} junto con dos hombros (a 3.150 y 3.400 cm^{-1}) y una señal aguda en 3.650 cm^{-1} . Finalmente, NR tiene dos bandas anchas pero débiles en torno a 3.200 y 3.450 cm^{-1} junto con numerosas señales débiles y agudas entre 3.500 y 3.700 cm^{-1} . Respecto a los grupos hidroxilo con mayores frecuencias de vibración, los tricoordinados sólo están presentes en NR (3.500-3.510 cm^{-1}), en los que disminuye la frecuencia con la temperatura; mientras que los bicoordinados están presentes en las tres muestras (3.630-3.680 cm^{-1}) pero con mayor relevancia en NC y NS. Por último, los monocoordinados aparecen ligeramente en NS (3.715 cm^{-1}) y en NC (3.720 cm^{-1}). De todos ellos son los bicoordinados los que mejor parecen resistir el aumento de temperatura.

En la región de carbonato NS muestra numerosas señales, cuya intensidad varía mucho en función de la temperatura (aumenta, en general). Las más relevantes aparecen a 1.220, 1.310, 1.350, 1.390 cm^{-1} y en las zonas 1.450-1.500 y 1.540-1.560 cm^{-1} . La intensidad relativa de la segunda y la última disminuyen ligeramente por encima de 120 °C (las cuáles pueden asignarse a grupos formiato, junto con las señales correspondientes en la zona 2.850-2.920 cm^{-1}). El espectro de NR es muy parecido al de NS, pero con picos más agudos que permiten distinguir algunas señales que en el anterior se superponen y con intensidades que (en general) varían en mucha menor medida. En éste, las más relevantes se sitúan en 1.220, 1.290-1.300, 1.350, 1.390, 1.460-1.470, 1.500, 1.560 y 1.640 cm^{-1} . La intensidad relativa de la segunda y las dos últimas disminuyen marcadamente al aumentar la temperatura (las cuáles también pueden asignarse a grupos formiato junto con parecidas señales de baja intensidad en el entorno 2.850-2.920 cm^{-1}). Por contra, el soporte de NC muestra dos señales principales de carbonatos a 1.395 y 1.465 cm^{-1} , cuya anchura aumenta con la temperatura pero cuyas intensidades oscilan ligeramente. Éstas pueden ser asignadas a grupos carbonato tricoordinados más o menos simétricos, siendo el aumento de la anchura de las bandas un indicativo de la pérdida de simetría de estos carbonatos y del aumento de tipos diferentes de los mismos. A éstas les acompañan señales menores a 1.300, 1.360 y 1.590 cm^{-1} . La última de las cuáles disminuye con la temperatura y, al no ser acompañada por pérdida de intensidad de señales a 1.300 cm^{-1} o 2.850-2.920 cm^{-1} , puede asignarse a grupos bicarbonato en los que las otras dos señales que proporcionan quedan enmascaradas por las señales principales del espectro (tensión asimétrica en torno a 1.400 cm^{-1}) o es de muy baja intensidad para ser detectada (flexión COH en torno a 1.200-1.220 cm^{-1}).

CATALIZADORES

Bajo flujo de CO

Las partes relevantes de los espectros para la región de infrarrojo pueden dividirse en tres grupos (figura 4.24): 1.000-1.800 cm^{-1} (relativa a las bandas principales de grupos carbonato o formiato adsorbidos), 1.900-2.200 cm^{-1} (de especies carbonilo adsorbidas) y 2.600-3.800 cm^{-1} (de grupos hidroxilos directamente adsorbidos o unidos a moléculas de mayor tamaño, así como de grupos formiato). La temperatura induce la desorción de grupos carbonilo e hidroxilos pero el efecto

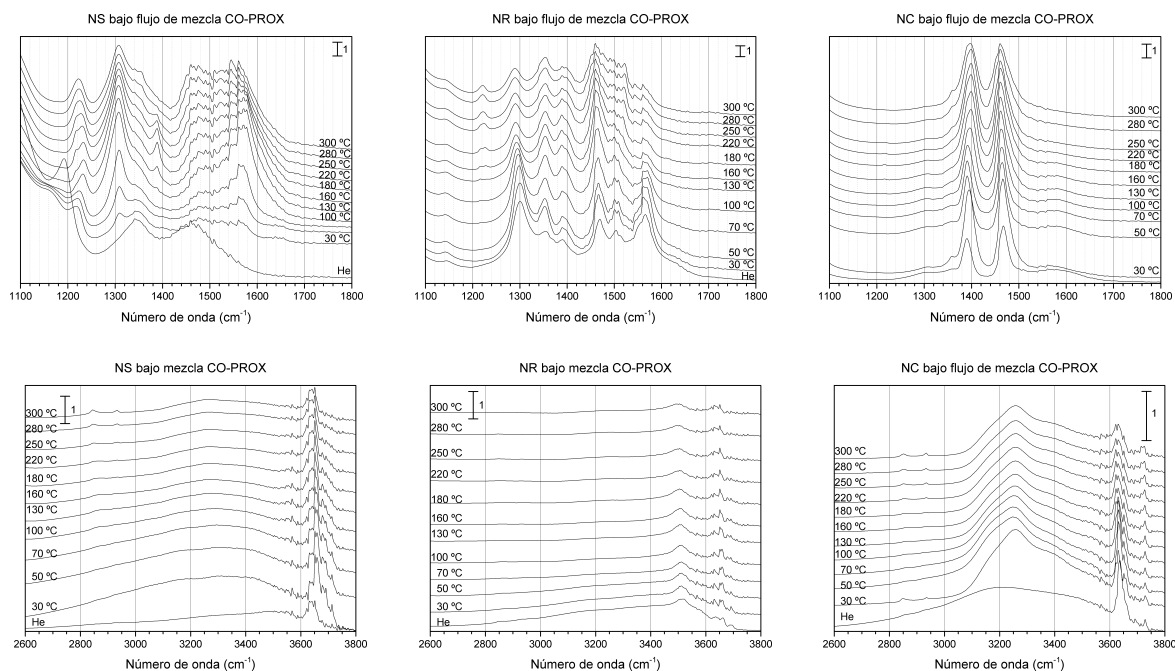


Figura 4.23: Espectros DRIFTS bajo He (tras la calcinación en O_2 diluido en He a 500 °C) a temperatura ambiente (línea inferior en cada gráfico, en color gris) y bajo flujo de mezcla CO-PROX entre temperatura ambiente y 270 °C (en saltos de 30 °C) de los soportes NS (izquierda), NR (centro) y NC (derecha).

es menor en la región de carbonatos. Una comparación inicial de las muestras indica que Cu-NC tiene más grupos carbonilo adsorbidos en la superficie; en cambio los grupos hidroxilo y carbonato presentan mayor intensidad relativa en Cu-NS. Con respecto a los grupos carbonilo, su intensidad decae (principalmente) entre 120 y 210 °C, disminuyendo por debajo del 10 % del valor inicial en ambas muestras. El espectro de masas de los gases salientes muestra la producción de CO_2 desde 120 °C en Cu-NS y desde 150 °C en Cu-NC, así como la producción de hidrógeno desde 210 y 180 °C, respectivamente. En la segunda desde 180 °C, aparentemente, no se detecta CO_2 . En el caso de Cu-NS, la detección de hidrógeno aumenta con la temperatura y está acompañada de la disminución de la intensidad de hidroxilo; apuntando a que tiene lugar la reacción WGS: $OH_{ads}^- + CO \rightarrow CO_2 + H_2$. Pero en el caso de Cu-NC, la intensidad relativa de la zona de hidroxilos aumenta por encima de 180 °C, de manera que la producción de hidrógeno, en este caso, puede explicarse por la reacción con moléculas de agua residuales (en el equipo o gases empleados).

En la región de hidroxilo de ambas muestras hay una banda ancha ($3.000\text{--}3.400\text{ cm}^{-1}$) perteneciente a grupos hidroxilo unidos por puentes de hidrógeno con picos agudos por encima de 3.400 cm^{-1} y se observan algunas bandas más de menor intensidad en torno a $2.920\text{--}2.960\text{ cm}^{-1}$. Estas se deben a grupos formiato adsorbidos sobre el óxido de cerio, están presentes en ambas muestras antes de la introducción de CO e incrementan ligeramente en Cu-NS hacia 210 °C. En esta región, ambas muestras tienen señales en torno a 2.850 , 2.925 y 2.950 cm^{-1} mientras que Cu-NS muestra también bandas en torno a 2.840 y 2.855 cm^{-1} . Los hidroxilos unidos por puentes de hidrógeno están más presentes antes del contacto con el CO y decrecen con cada aumento de temperatura en Cu-NS aunque sólo hasta 210 °C en Cu-NC, temperatura a partir de la cuál su intensidad aumenta ligeramente. Como otra diferencia, en Cu-NS se detectan dos bandas (alrededor de 3.120 y 3.320 cm^{-1}) mientras que sólo aparece una en Cu-NC (alrededor de 3.260 cm^{-1}). Finalmente, los picos agudos por encima de 3.400 cm^{-1} pertenecientes a grupos hidroxilo (sin interacción de hidrógeno) pueden ser asignados a

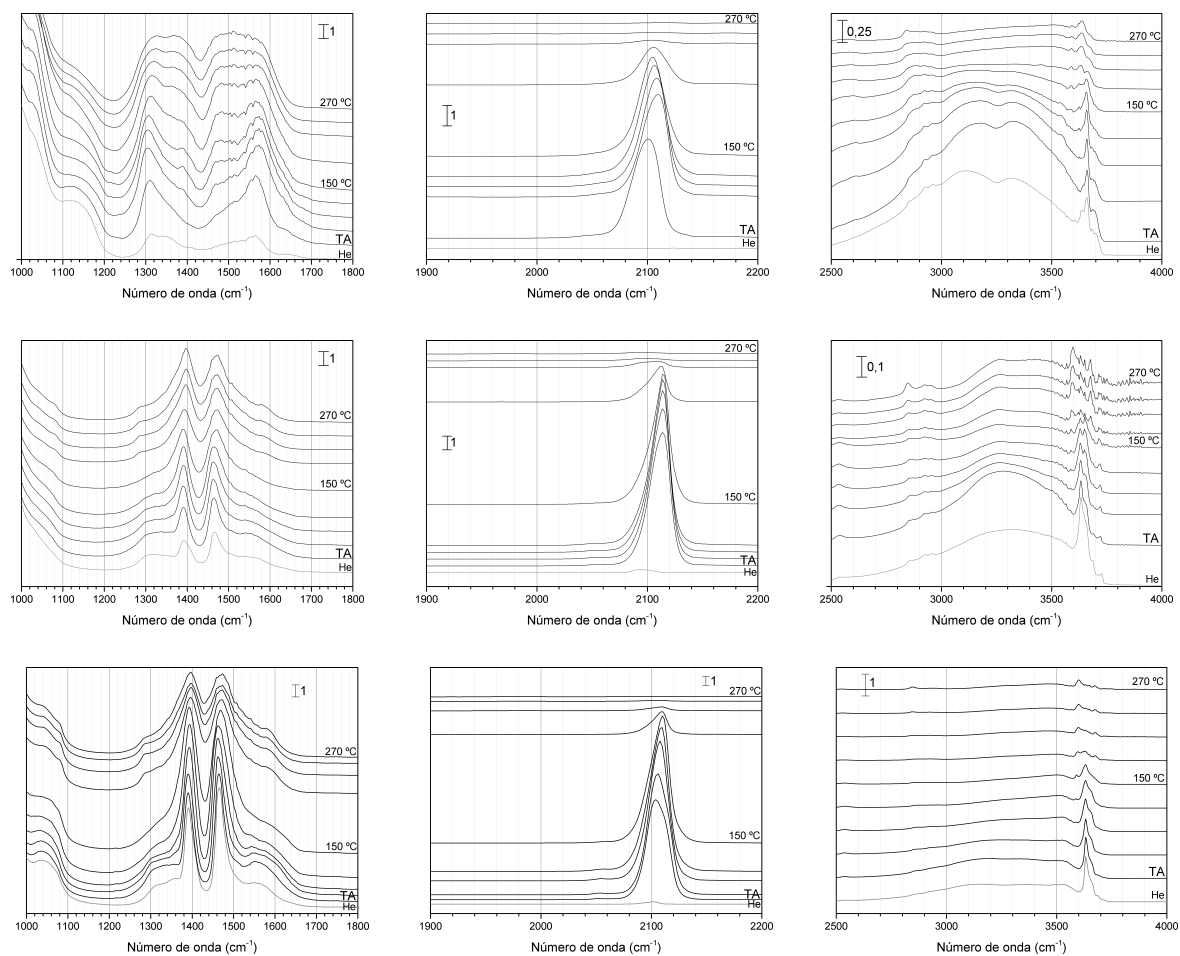


Figura 4.24: Espectros DRIFTS bajo He (tras la calcinación en O_2 diluido en He a 500 °C) a temperatura ambiente (línea inferior en cada gráfico, en color gris) y bajo flujo de CO entre temperatura ambiente y 270 °C (en saltos de 30 °C) de los catalizadores Cu-NS (arriba), Cu-NC (centro) y 0.16Cu-NC (abajo).

hidroxilos tri ($3.500\text{-}3.600\text{ cm}^{-1}$), bi ($3.650\text{-}3.680\text{ cm}^{-1}$) y monocoordinados ($3.690\text{-}3.710\text{ cm}^{-1}$) u otro tipo de complejos ($3.580\text{-}3.680\text{ cm}^{-1}$): bicarbonatos, ácidos carboxílicos. La muestra Cu-NS es más sencilla, al tener únicamente un pico significativo a 3.660 cm^{-1} que decrece con la temperatura (hasta $210\text{ }^{\circ}\text{C}$) y deja dos pequeñas señales ($180\text{-}270\text{ }^{\circ}\text{C}$) a 3640 y 3580 cm^{-1} . En cambio, Cu-NC, muestra una banda más ancha ($3.640\text{-}3.660\text{ cm}^{-1}$) a baja temperatura y el aumento de la temperatura provoca el incremento de picos a 3.590 y 3.640 cm^{-1} (desde $180\text{ }^{\circ}\text{C}$); sobrepasando aparentemente la intensidad de las señales análogas de Cu-NS desde $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la región de carbonilos, tras la exposición a CO aparece una banda en torno a 2.100 cm^{-1} con mayor intensidad en Cu-NC que en Cu-NS. Esto entra en contradicción con resultados anteriores en los que se comparaban catalizadores con la misma morfología del soporte en los que se concluía que la intensidad del carbonilo de cobre (I) era un indicativo de los sitios activos para la oxidación de CO [1, 11, 65]. De los presentes resultados debe corregirse esa afirmación, dado que parece que las especies activas $\text{Cu}^+\text{-CO}$ presentan diferente actividad en la oxidación de CO en función de la cara de óxido de cerio con la que interactúan. La señal de Cu-NC puede dividirse en tres picos a 2.050 , 2.100 y 2.115 cm^{-1} mientras que la de Cu-NS es principalmente una señal ancha centrada en 2.105 cm^{-1} . En ambas muestras la intensidad de grupos carbonilo crece hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y después decrece rápidamente. A $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ la intensidad de Cu-NC es próxima a la de Cu-NS mientras que a la temperatura anterior ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) era aproximadamente el doble. Con el desvanecimiento de la señal más intensa aparecen otro picos: uno en torno a 2.175 cm^{-1} a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ en ambos catalizadores (que, de hecho, aparece como un hombro a menores temperaturas); un pequeño hombro alrededor de 2.130 cm^{-1} a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$; otro en torno a 1.990 cm^{-1} en Cu-NS a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en torno a 1.970 cm^{-1} en Cu-NC (con mayor intensidad para la segunda muestra y que aumenta entre 180 y $270\text{ }^{\circ}\text{C}$). Desde $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ la señal a 2.100 cm^{-1} en Cu-NC queda como la de mayor intensidad, aunque a menores temperaturas era sólo un hombro. Con respecto a la atribución de cada una de estas bandas, la primera de las que aparecen al aumentar la temperatura (en torno a 2.175 cm^{-1}), que tiene casi la misma intensidad y posición en ambos catalizadores (y también, probablemente, a ambas temperaturas) debe ser asignada a carbonilos de cerio (IV) [66] y la segunda (en torno a 2.130 cm^{-1}) podría ser debida a transiciones electrónicas de cerio (III) [67]. Las otras bandas observadas pueden ser asignadas a carbonilos de cobre; en concreto, de cobre (I), ya que estos son los únicos carbonilos de este elemento estables a alta (o incluso media) temperatura; ya que el calor de adsorción de CO es de $3,8\text{-}7,0\text{ kcal/mol}$ sobre Cu(II), $4,0\text{-}20\text{ kcal/mol}$ sobre Cu(I) y $4,2\text{-}14,5\text{ kcal/mol}$ sobre Cu(0) ([68] y referencias del mismo). La variación de las frecuencias deben estar provocadas por diferentes entornos, pero las señales en la región $2.100\text{-}2.115\text{ cm}^{-1}$ se encuentran habitualmente en óxido de cobre (I) soportado (por ejemplo, [23, 69]); en las que la disminución de la frecuencia (en Cu_2O los carbonilos estables bajo condición de alto recubrimiento a temperatura y presión relativamente alta, asimilable a las condiciones aquí empleadas, aparecen a 2.125 cm^{-1} [70]) puede provenir de la interacción entre el óxido de cobre y el soporte (cuanto mayor interacción, menor frecuencia). La mayor definición de las señales de grupos carbonilo en Cu-NC que en Cu-NS parece apuntar a una mayor homogeneidad de las partículas de óxido de cobre en esta muestra (que implicaría más homogeneidad en los grupos carbonilo y explicaría la mayor claridad de las señales detectadas). De estos, el de menor energía puede asignarse a carbonilos adsorbidos en la interfaz entre el óxido de cobre y el soporte de óxido de cerio, donde sufrirían una mayor interacción relativa con el óxido de cerio. [70]. Si se considera el acoplamiento entre adsorbatos adyacentes [69], el pico a 2.115 cm^{-1} puede ser asignado a especies adsorbidas sobre defectos y estaría en menor proporción (en torno al 10 % a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 % a 240 y 1 % a 270). Estas posiciones deben corresponder a los puntos más altos de las partículas de óxido de cobre (que no serían superficies más o menos planas sino más bien las puntas de pirámides más o menos redondeadas), el acoplamiento con carbonilos adsorbidos a su alrededor (en mayor número) provoca una transferencia de intensidad desde el menor

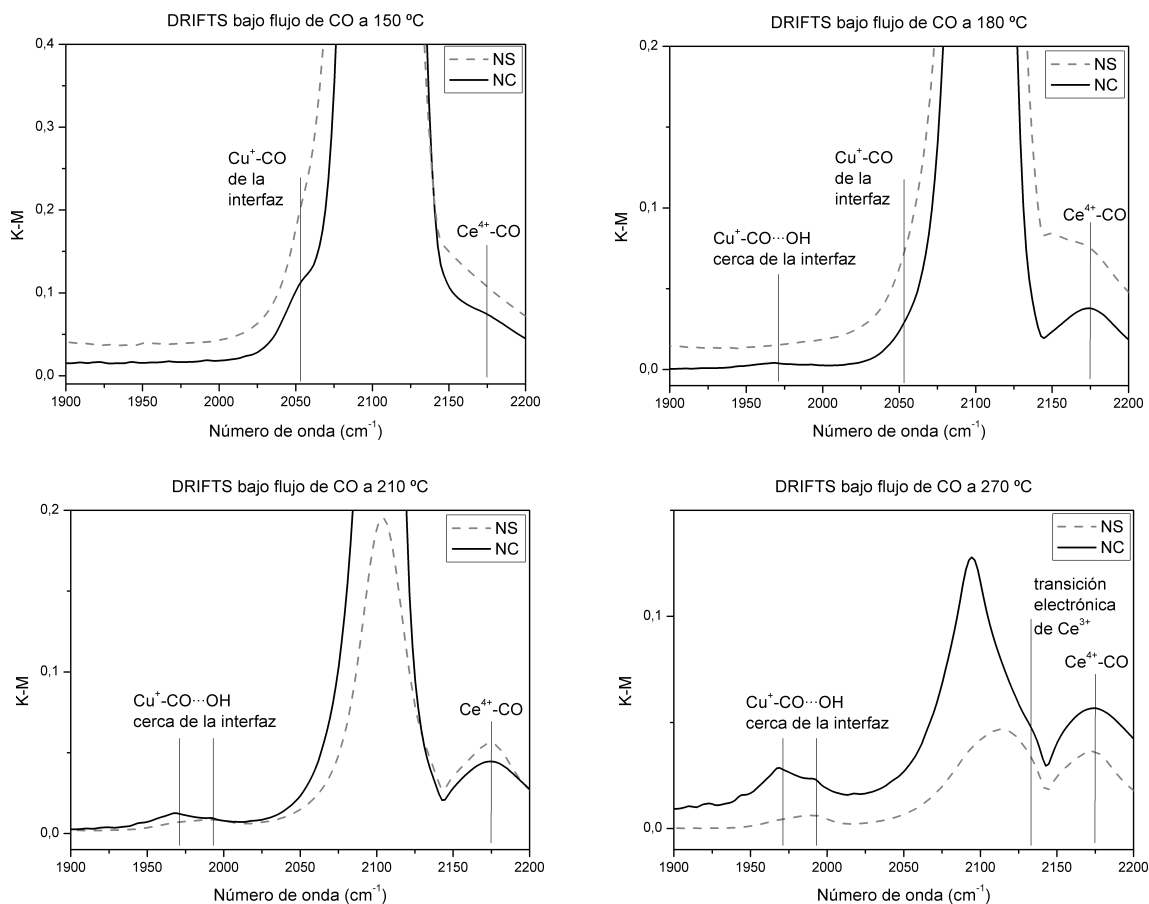


Figura 4.25: Espectros DRIFTS de la región de carbonilos para Cu-NS y Cu-NC a las temperaturas escogidas: 150 (arriba, izquierda), 180 (arriba, derecha), 210 (abajo, izquierda), 270 (abajo, derecha) °C. Horizontalmente está representado el número de onda de la radiación absorbida (en cm^{-1}). Se indican las asignaciones más relevantes (omitiendo las señales principales). El Cu(I)-CO interfacial aparece a 180 °C (Cu-NC) y 210 °C (Cu-NS). El Ce(IV)-CO está siempre presente (pero oculto a baja temperatura), mientras que las transiciones de Ce(III) sólo se detectan a 270 °C. Junto con la generación de H_2 el pico debido a Cu(I)-CO interaccionando con un hidroxilo adsorbido en la interfaz aumenta desde 180 °C para Cu-NC y desde 210 °C para Cu-NS. A cada temperatura se ha tenido en cuenta el espectro obtenido para una muestra de KBr bajo CO para eliminar las contribuciones de CO gas.

modo de frecuencia al mayor (haciendo que el pico a 2.115 cm^{-1} tenga mayor intensidad). La banda de baja energía a $1.975\text{-}1.990 \text{ cm}^{-1}$ es de mayor intensidad en Cu-NC y podría no estar relacionada con un carbonilo estrictamente adsorbido en la interfaz. Para explicar este pico puede considerarse el siguiente razonamiento: una molécula de CO es adsorbida en la interfaz (o cerca pero no en la misma) y el desplazamiento a menor frecuencia es provocado por la interacción con otra molécula (hidroxilo), adsorbida sobre el soporte (que podría ocupar la interfaz si no está, a su vez, ocupada por el CO), que causaría también la disminución del ángulo M-C-O. La región de hidroxilo de los espectros DRIFTS pueden emplearse como indicativo de esta posibilidad: en Cu-NC desde 180 a 270 °C un pico crece alrededor de $3.590\text{-}3.600 \text{ cm}^{-1}$ que puede ser el hidroxilo unido a la interfaz (entre las regiones de bi y tricordinados) y en Cu-NS hay un ligero incremento en torno a $3.620\text{-}3.640 \text{ cm}^{-1}$ sólo a 210 °C. Como la interacción entre óxidos es menor sobre la superficie (111) (ver estudio teórico, 5.3.3) puede esperarse una mayor energía del hidroxilo interfacial en Cu-NS: el hidroxilo está bicoordinado con cerio (IV) y apenas interacciona con el cobre. En la figura 4.25 se han escogido cuatro temperaturas para clarificar las posiciones y los cambios en las señales con la temperatura.

Las muestras presentan espectros completamente diferentes en la región de carbonatos. Los de Cu-NC son todos muy parecidos: dos señales principales a 1.470 y 1.400 cm^{-1} sobre un fondo no definido con pequeñas bandas en torno a 1.550 y 1.300 cm^{-1} . Con la temperatura se producen pequeñas diferencias: ensanchamiento de picos y cambios en las intensidades. Sin embargo, en Cu-NS se obtienen modificaciones significativas: los picos principales aparecen en ésta a 1.570 y 1.310 cm^{-1} , acompañados de bandas a 1.500-1.470 y 1.390-1.360 cm^{-1} que tienen baja intensidad a baja temperatura pero que aumentan al calentar. El análisis de la región no es sencillo, dadas las múltiples asignaciones posibles: carbonatos mono, bi o tricordinados; policarbonatos; formiatos; ácidos carboxílicos; bicarbonatos; carbonatos de hidrógeno; etc. Además, las frecuencias de vibración de estas especies varían con el entorno. Una propuesta de asignación general se presenta en la tabla 4.4 (basada fundamentalmente en las atribuciones realizadas en la literatura científica [71]). En cualquier caso, las bandas correspondientes a las más intensas de esta zona son muy parecidas a las encontradas en ausencia de cobre (aunque no se puede descartar la presencia de otras especies ocultas por su menor concentración); por lo que deben ser atribuidas a especies carbonato sobre el óxido de cerio más o menos afectadas por el cobre.

Pocas diferencias se encuentran entre los espectros obtenidos para Cu-NC y para 0.16Cu-NC (figura 4.24). En primer lugar la intensidad inicial de todo el espectro es mayor en la segunda, la menor cantidad de cobre, por un lado, no oculta la superficie del óxido de cerio permitiendo la adsorción de carbonatos e hidroxilos y, por otro lado, está más disponible para la adsorción de carbonilos al no amontonarse el cobre. La evolución con la temperatura es muy similar, y sólo en la región de grupos carbonato la intensidad de 0.16Cu-NC es mayor (aunque ligeramente) a 270 °C. Por último, en la región de carbonilo de este catalizador, a baja temperatura (de temperatura ambiente a 60 °C) la señal está dominada por la contribución a 1.100 cm^{-1} , asignada a los grupos carbonilo con más contacto con el soporte; como antes, la menor densidad de cobre sobre la superficie favorece la adsorción de moléculas próximas a la interfaz.

Tabla 4.4: Asignación de señales carbonato (a), hidroxilo (b) y carbonilo (c) en Cu-NS y Cu-NC bajo CO (pero extensible a bajo la mezcla CO-PROX). ND significa que la señal en cuestión debería aparecer pero no se detecta (posiblemente por el solapamiento con otras señales).

(a) Señales de grupos tipo carbonato						
		$\nu(\text{CH})_2$ o $\nu(\text{OH})$	$\nu_s(\text{CO}_3)$	$\nu_a(\text{CO}_3)$	$\delta(\text{OCH})_2$	$\delta(\text{COH})_1$
Formiato	Cu-NS	2.950, 2.925, 2.855, 2.850, 2.840	1.560-1.540		1.340-1.320	-
	Cu-NC	2.950, 2.925, 2.850	1.560, 1.540		1.340, 1.325	1.320-1.310
Bicarbonato	Cu-NS	3.660	1.620-1.600	1.400-1.390	-	ND
	Cu-NC	3.677	1.610-1.600	1.410-1.390	-	ND
Carbonato bicoordinado	Cu-NS	-	1.700-1.680	1.190-1.200	-	ND
	Cu-NC	-	-	-	-	-
Carbonato tricoordinado (muy asimétrico)	Cu-NS	-	1.600-1.590	1.300-1.280	-	-
	Cu-NC	-	1.600-1.590	1.290-1.280	-	ND
Carbonato tricoordinado	Cu-NS	-	1.550-1.530	1.360-1.340	-	ND
	Cu-NC	-	1.540-1.520	1.360-1.340	-	ND
Carbonato tricoordinado (simétrico)	Cu-NS	-	1.480-1.460	1.380-1.360	-	ND
	Cu-NC	-	-	-	-	-

(b) Señales de grupos hidroxilo			
		$\nu(\text{OH})$	
OH tricoordinado	Cu-NS	-	
	Cu-NC	3.590-3.420	
OH bicoordinado	Cu-NS	3.720-3.620	
	Cu-NC	3.680-3.620	
OH unido por puentes de hidrógeno	Cu-NS	3.320, 3.120 (ancha: 3.500-3.000)	
	Cu-NC	3.260(ancha: 3.500-3.100)	

(c) Señales de grupos carbonilo			
			$\nu(\text{CO})$
Cu ⁺ -CO·OH(interfaz)	Cu-NS		1.990
	Cu-NC		1.970
Cu ⁺ -CO(interfaz)	Cu-NS		(2.050)
	Cu-NC		2.050
Cu ⁺ -CO	Cu-NS		2.105
	Cu-NC		2.115, 2.100
Ce ⁴⁺ -CO	Cu-NS		2.175
	Cu-NC		2.175

Bajo flujo de mezcla CO-PROX

Junto con los espectros de la región de infrarrojo de las tres muestras bajo la mezcla CO-PROX, se midió la actividad de los catalizadores a través de los gases de entrada y salida del masas. Igual que en el reactor tubular (ver 4.2) Cu-NS y Cu-NR muestran perfiles de conversión de CO parecidos mientras que Cu-NC muestra una menor oxidación de CO en favor de una mayor selectividad a CO₂^{VIII}. La presencia de hidrógeno y oxígeno en la mezcla provoca cambios en los espectros DRIFTS, principalmente, en la región de hidroxilos. Como antes, Cu-NS (y también Cu-NR) presenta mayor cantidad de carbonatos que Cu-NC pero, en este caso, menor cantidad de hidroxilos (pues disminuyen en el primero y aumentan en el segundo). La evolución con la temperatura es también más drástica en la región de carbonilo, aunque bajo la mezcla CO-PROX también sufre cambios significativos la región de carbonatos de Cu-NC.

A diferencia de lo que ocurre bajo CO o sobre los soportes (sin cobre) los espectros de la región de hidroxilo de los catalizadores bajo la mezcla CO-PROX son muy parecidos. Todos muestran solapados en esta región bandas de grupos formiato de baja intensidad (Cu-NS: 2.840, 2.940 cm⁻¹; Cu-NC: 2.840, 2.940-60 cm⁻¹; NR: 2.840, 2.860, 2.935, 2.955 cm⁻¹) y un grupo de señales de grupos hidroxilo bicoordinados en torno a 3.630-3.660 cm⁻¹ que aumentan ligeramente con la temperatura. La mayor diferencia la marca la señal adicional de Cu-NR a 3.500 cm⁻¹. Las bandas debidas a hidroxilos enlazados por puentes de hidrógeno no varían en Cu-NC ni en Cu-NR respecto al soporte (ni respecto a lo observado bajo CO en el caso de Cu-NC): una banda principal a 3.250 cm⁻¹ con hombros a 3.150 y 3.400 cm⁻¹. En cambio, Cu-NS muestra una muy baja intensidad de estos desde temperatura ambiente (bajo CO sólo a partir de 150 °C muestra tal baja intensidad de ellos) y con la banda centrada en 3.300 cm⁻¹.

Igual que bajo CO, bajo la mezcla CO-PROX la banda en la región de carbonilo (~2100 cm⁻¹) de Cu-NC puede dividirse en tres contribuciones: 2.050, 2.095 y 2.115; mientras que la de Cu-NS es una única señal ancha centrada en 2.115 cm⁻¹. La señal de Cu-NR está centrada en 2.105 cm⁻¹ pero tiene una contribución menor alrededor de 2.115. En las tres muestras la intensidad de la señal aumenta ligeramente a las temperaturas más bajas (50-70 °C) disminuyendo progresivamente a mayores. La evolución también conlleva una disminución ligera de la frecuencia de vibración, que podría ser indicativo de un mayor nivel de reducción del cobre que aumentara el grado de retrodonación electrónica hacia el CO. A diferencia de lo que ocurriría tan sólo bajo CO, el espectro de Cu-NC nunca llega a estar dominado por la señal a 2.100 cm⁻¹; aunque su intensidad aumenta con respecto a la de 2.115, tan sólo alcanza a igualarla (a partir de 170 °C).

Al comparar las regiones de carbonatos bajo la mezcla CO-PROX de los catalizadores con las de los soportes sin cobre, se comprueba que la mayor parte de las bandas se deben al soporte. El cobre provoca la disminución general de la intensidad de las señales, excepto de algunas de ellas que aumentan a baja temperatura (30-130 °C): 1.290, 1.390, 1.580-1.610 cm⁻¹ en Cu-NS; 1.020, 1.220, 1.280, 1.310-1.340, 1.370, 1.390, 1.410-1.440, 1.490, 1.520-1.620 cm⁻¹ en Cu-NR; 1.270, 1.330, 1.370, 1.420, 1.440, 1.500-1.560 cm⁻¹ en Cu-NC. Además de más numerosas, las señales de especies carbonato son más resistentes en Cu-NR (algunas sobresalen hasta 160 °C respecto al soporte). Los espectros son similares a los obtenidos bajo CO tanto para Cu-NS como para Cu-NC; mientras que la de Cu-NR (no estudiada bajo únicamente CO) es muy parecida a la Cu-NS. Las únicas diferencias destacables en Cu-NS (tras a la introducción de hidrógeno y oxígeno) son la gran intensidad de la señal a 1.400 cm⁻¹ y la presencia notable a 1.220 cm⁻¹ a bajas temperaturas. La evolución con la temperatura es, sin embargo, diferente para Cu-NC. Mientras que bajo CO las señales de esta región permanecen invariantes, al añadir O₂ y H₂ las señales principales (1.470 y 1.400 cm⁻¹) pierden intensidad hasta

^{VIII} las diferencias entre ambos experimentos se deben a los diferentes reactores empleados en cada caso.

igualarse a las bandas alrededor de 1.550 y 1.300 cm^{-1} . Por el contrario, en Cu-NS la temperatura tiene un efecto parecido en las señales en torno a 1.500-1.470 cm^{-1} aumentan en intensidad hasta igualar a la de 1.570 cm^{-1} ; pero el contrario en la región del pico a 1.400 cm^{-1} , que disminuye con la temperatura, al igual que la señal a 1.220. Estas dos últimas pueden asignarse a carbonatos de hidrógeno, favorecidos (como es razonable) en presencia de hidrógeno. La muestra de Cu-NR, aunque similar a la Cu-NS al exhibir picos principales a 1.470 y 1.300 cm^{-1} , incluye señales adicionales: 1.400 (más intensa que en Cu-NS), 1.390 y 1.350 cm^{-1} . La segunda, junto con la pequeña señal a 1.220 cm^{-1} y la banda por encima de 1.600 cm^{-1} corresponde con carbonatos de hidrógeno (a ligeramente menor energía que en Cu-NS). La señal a 1.350 cm^{-1} y la alta intensidad de la que aparece a 1.470 cm^{-1} puede deberse a las caras (110) expuestas por el soporte en este catalizador. Con la temperatura se produce la desaparición de los carbonatos de hidrógeno (igual que en Cu-NS) y la inversión de la intensidad entre las señales a 1.570 y 1.470 cm^{-1} y entre las de 1.350 y 1.300 cm^{-1} .

CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN

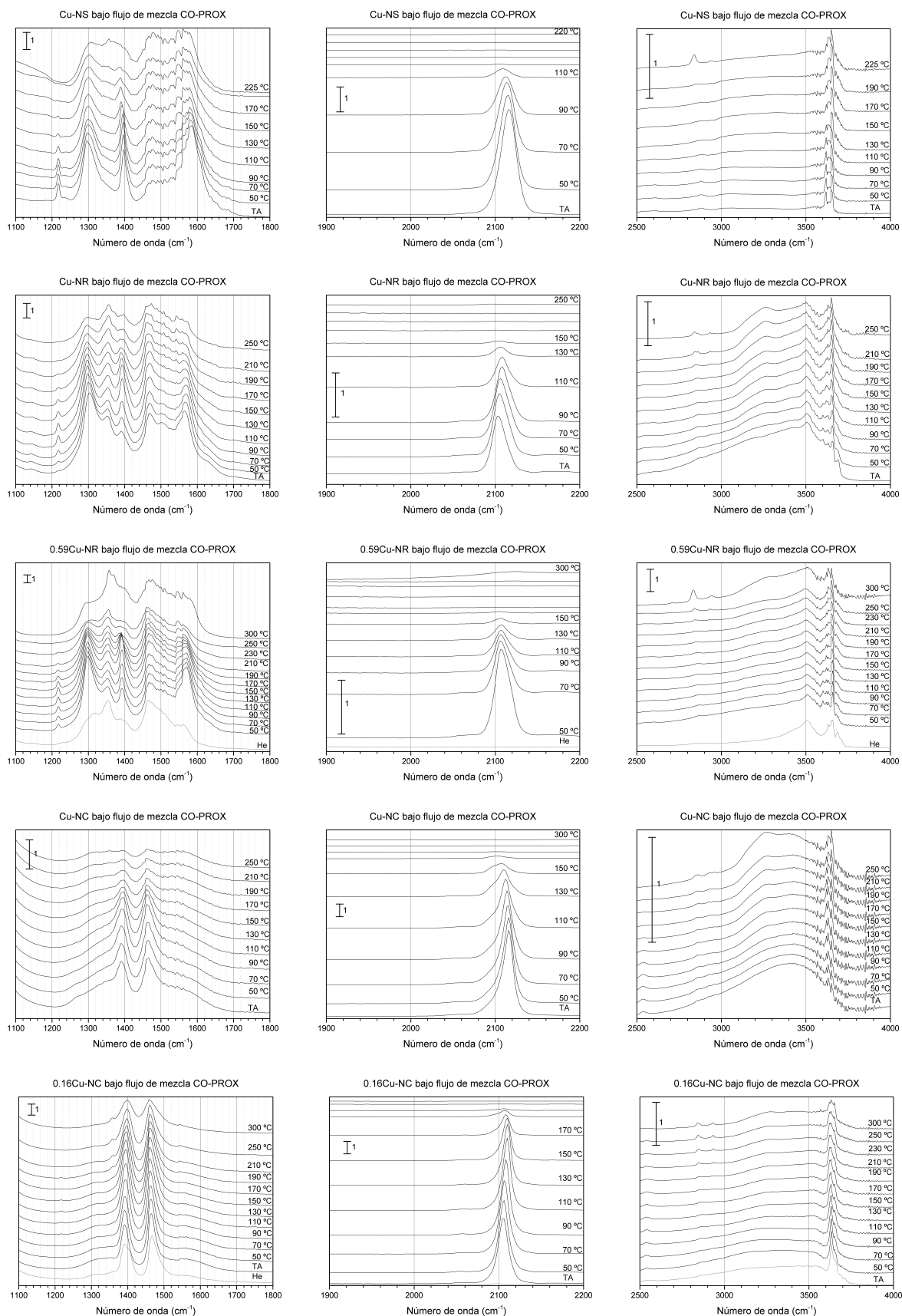


Figura 4.26: Espectros DRIFTS bajo He (tras la calcinación en O₂ diluido en He a 500 °C) a temperatura ambiente (línea inferior en cada gráfico, en color gris) y bajo flujo de mezcla CO-PROX (CO:O₂:H₂,) entre temperatura ambiente y 270 °C (en saltos de 30 °C) de los catalizadores Cu-NS (arriba), Cu-NC (centro) y 0.16Cu-NC (abajo).

Referencias

- [1] D. Gamarra, G. Munuera, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, P. A. Midgley, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, y A. Martínez-Arias. *Structure-activity relationship in nanostructured copper-ceria-based preferential CO oxidation catalysts*. Journal of Physical Chemistry C, 111(29):11026–11038, 2007.
- [2] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, y C.-H. Yan. *Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods and nanocubes*. Journal of Physical Chemistry B, 109(51):24380–24385, 2005.
- [3] Z. Wu, M. Li, y S. Overbury. *On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes*. Journal of Catalysis, 285(1):61–73, 2012.
- [4] X. Feng, D. C. Sayle, Z. L. Wang, M. S. Paras, B. Santora, A. C. Sutorik, T. X. T. Sayle, Y. Yang, Y. Ding, X. Wang, y Y.-S. Her. *Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres*. Science, 312(5779):1504–1508, 2006.
- [5] S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, y A. Kasuya. *Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles*. Physical Review Letters, 85(16):3440–3443, 2000.
- [6] X.-D. Zhou y W. Huebner. *Size-induced lattice relaxation in CeO₂ nanoparticles*. Applied Physics Letters, 79(21):3512–3514, 2001.
- [7] F. Zhang, S.-W. Chan, J. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. Robinson, y I. Herman. *Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis*. Applied Physics Letters, 80(1):127–129, 2002.
- [8] X. Wang, J. Rodriguez, J. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, y M. Fernández-García. *Unusual physical and chemical properties of Cu in Ce_{1-x}Cu_x O₂ oxides*. Journal of Physical Chemistry B, 109(42):19595–19603, 2005.
- [9] M.-F. Luo, J.-M. Ma, J.-Q. Lu, Y.-P. Song, y Y.-J. Wang. *High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation*. Journal of Catalysis, 246(1):52–59, 2007.
- [10] B. Skårman, T. Nakayama, D. Grandjean, R. Benfield, E. Olsson, K. Niihara, y L. Wallenberg. *Morphology and structure of CuO_x/CeO₂ nanocomposite catalysts produced by inert gas condensation: An HREM, EFTEM, XPS and high-energy diffraction study*. Chemistry of Materials, 14(9):3686–3699, 2002.
- [11] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, y A. Martínez-Arias. *Selective CO oxidation in excess H₂ over copper-ceria catalysts: Identification of active entities/species*. Journal of the American Chemical Society, 129(40):12064–12065, 2007.

- [12] W. Weber, K. Hass, y J. McBride. *Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics and particle-size effects*. Physical Review B, 48(1):178–185, 1993.
- [13] J. McBride, K. Hass, B. Poindexter, y W. Weber. *Raman and x-ray studies of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$, where $\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb* . Journal of Applied Physics, 76(4):2435–2441, 1994.
- [14] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. Hanson, y J. Rodríguez. *Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties*. Chemical Reviews, 104(9):4063–4104, 2004.
- [15] J. Spanier, R. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, y I. Herman. *Size-dependent properties of CeO_2 -y nanoparticles as studied by Raman scattering*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 64(24):2454071–2454078, 2001.
- [16] S. Y. Yao, W. Xu, A. C. Johnston-Peck, F. Z. Zhao, Z. Y. Liu, S. Luo, S. D. Senanayake, A. Martínez-Arias, W. J. Liu, y J. A. Rodríguez. *Morphological effects of the nanostructured ceria support on the activity and stability of CuO/CeO_2 catalysts for the water-gas shift reaction*. Physical Chemistry Chemical Physics, 16(32):17183–17195, 2014.
- [17] F. Le Normand, J. El Fallah, L. Hilaire, P. Légaré, A. Kotani, y J. C. Parlebas. *Photoemission on 3d core levels of Cerium: An experimental and theoretical investigation of the reduction of cerium dioxide*. Solid State Communications, 71(11):885–889, 1989.
- [18] P. W. Park y J. S. Ledford. *Effect of Crystallinity on the Photoreduction of Cerium Oxide: A Study of CeO_2 and $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts*. Langmuir, 12(7):1794–1799, 1996.
- [19] J. P. Holgado, G. Munuera, J. P. Espinós, y A. R. González-Elipe. *Xps study of oxidation processes of CeO_x defective layers*. Applied Surface Science, 158(1):164–171, 2000.
- [20] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter. E. Sobol, y Kenneth D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1979.
- [21] John F. Watts y John Wolstenholme. *An introduction to surface analysis by xps and aes*. Wiley, 2003.
- [22] M. Figaj y K. D. Becker. *An electron paramagnetic resonance study of impurities in ceria, CeO_2* . Solid State Ionics, 141–142(0):507 – 512, 2001. XIV International Symposium on the Reactivity of Solids.
- [23] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Soria, y J. C. Conesa. *Spectroscopic study of a Cu/CeO_2 catalyst subjected to redox treatments in carbon monoxide and oxygen*. Journal of Catalysis, 182(2):367–377, 1999.
- [24] A. Martínez-Arias, A. Hungría, M. Fernández-García, J. Conesa, y G. Munuera. *Interfacial redox processes under CO/O_2 in a nanoceria-supported copper oxide catalyst*. Journal of Physical Chemistry B, 108(46):17983–17991, 2004.
- [25] F. Mehran, S. Barnes, G. Chandrashekhara, T. McGuire, y M. Shafer. *Absence of excited triplets in the EPR of the high T_C superconductors and the antiferromagnetic insulator CuO* . Solid State Communications, 67(12):1187–1189, 1988.
- [26] A. AbouKaïs, A. Bennani, C. F. Aïssi, G. Wrobel, M. Guelton, y J. C. Vedrine. *Highly resolved electron paramagnetic resonance spectrum of copper(II) ion pairs in CuCe oxide*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 88(4):615–620, 1992.

- [27] A. AbouKaïs, A. Bennani, C. F. Aïssi, G. Wrobel, y M. Guelton. *Reduction effect on cerium oxide catalysts doped with copper(II) ions. An electron paramagnetic resonance study.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 88(9):1321–1325, 1992.
- [28] J. Soria, J. C. Conesa., A. Martínez-Arias, y J. M. Coronado. *ESR study of the clustering of Cu ions on the ceria surface in impregnated CuO/CeO₂.* Solid State Ionics, 63-65(C):755–761, 1993.
- [29] A. Martínez-Arias, A. Hungría, M. Fernández-García, J. Conesa, y G. Munuera. *Preferential oxidation of CO in a H₂-rich stream over CuO/CeO₂ and CuO/(Ce,M)O_x (M = Zr, Tb) catalysts.* Journal of Power Sources, 151(1-2):32–42, 2005.
- [30] A. Martínez-Arias, A. Hungría, G. Munuera, y D. Gamarra. *Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream.* Applied Catalysis B: Environmental, 65(3-4):207–216, 2006.
- [31] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, P. Bera, Z. Koppány, y Z. Schay. *Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts.* Catalysis Today, 143(3-4):211–217, 2009.
- [32] A. Martínez-Arias, A. Hungría, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, J. Soria, J. Conesa, J. A. Anderson, y G. Munuera. *Operando DRIFTS study of the redox and catalytic properties of CuO/Ce_{1-x}Tb_xO_{2-δ} (x = 0-0.5) catalysts: Evidence of an induction step during CO oxidation.* Physical Chemistry Chemical Physics, 14(7):2144–2151, 2012.
- [33] M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, X.-X. Yuan, y X.-M. Zheng. *TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation.* Applied Catalysis A: General, 162(1-2):121–131, 1997.
- [34] D. Gamarra, A. Hornés, Z. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, y A. Martínez-Arias. *Catalytic processes during preferential oxidation of CO in H₂-rich streams over catalysts based on copper-ceria.* Journal of Power Sources, 169(1):110–116, 2007.
- [35] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, y G. Russo. *On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases.* Applied Catalysis A: General, 348(1):42–53, 2008.
- [36] P. Zimmer, A. Tschöpe, y R. Birringer. *Temperature-programmed reaction spectroscopy of ceria- and Cu/ceria-supported oxide catalyst.* Journal of Catalysis, 205(2):339–345, 2002.
- [37] H. C. Yao y Y. F. Y. Yao. *Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage.* Journal of Catalysis, 86(2):254 – 265, 1984.
- [38] J. C. Conesa. *Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide.* Surface Science, 339(3):337–352, 1995.
- [39] Z. Yang, T. Woo, M. Baudin, y K. Hermansson. *Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO₂ surfaces: A first-principles study.* Journal of Chemical Physics, 120(16):7741–7749, 2004.
- [40] S. Fabris, G. Vicario, G. Balducci, S. De Gironcoli, y S. Baroni. *Electronic and atomistic structures of clean and reduced ceria surfaces.* Journal of Physical Chemistry B, 109(48):22860–22867, 2005.

- [41] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hočevar, y H. K. Matralis. *A comparative study of Pt/gamma-Al₂O₃, Au/alfa-Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen*. Catalysis Today, 75(1-4):157–167, 2002.
- [42] K.-Y. Kim, J. Han, S. Nam, T.-H. Lim, y H.-I. Lee. *Preferential oxidation of CO over CuO/CeO₂ and Pt-Co/Al₂O₃ catalysts in micro-channel reactors*. Catalysis Today, 131(1-4):431–436, 2008.
- [43] G. Sedmak, S. Hočevar, y J. Levec. *Transient kinetic model of CO oxidation over a nanostructured Cu_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-γ} catalyst*. Journal of Catalysis, 222(1):87–99, 2004.
- [44] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, y T. Onishi. *CO disproportionation at mild temperatures over partially reduced cerium oxide*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 6:410–411, 1991.
- [45] T. Désaunay, G. Bonura, V. Chiodo, S. Freni, J.-P. Couzinié, J. Bourgon, A. Ringuedé, F. Labat, C. Adamo, y M. Cassir. *Surface-dependent oxidation of H₂ on CeO₂ surfaces*. Journal of Catalysis, 297:193–201, 2013.
- [46] H. Wilkens, O. Schuckmann, R. Oelke, S. Gevers, M. Reichling, A. Schaefer, M. Baumer, M. H. Zoellner, G. Niu, T. Schroeder, y J. Wollschlaeger. *Structural transitions of epitaxial ceria films on Si(111)*. Physical Chemistry Chemical Physics, 15:18589–18599, 2013.
- [47] K. Mudiyansele, H. Y. Kim, S. D. Senanayake, A. E. Baber, P. Liu, y D. Stacchiola. *Probing adsorption sites for CO on ceria*. Physical Chemistry Chemical Physics, 15(38):15856–15862, 2013.
- [48] Y. A. Teterin, A. Y. Teterin, A. M. Lebedev, y I. O. Utkin. *The XPS spectra of cerium compounds containing oxygen*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 88-91:275–279, 1998.
- [49] W. Liu y M. Flytzanistephanopoulos. *Total Oxidation of Carbon-Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: II. Catalyst Characterization and Reaction-Kinetics*. Journal of Catalysis, 153(2):317 – 332, 1995.
- [50] M. H. Kim, K. H. Cho, C.-H. Shin, S.-E. Kang, y S.-W. Ham. *Total oxidation of propane over Cu-Mn mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation method*. Korean Journal of Chemical Engineering, 28(4):1139–1143, 2011.
- [51] A. Amri, X. Duan, C.-Y. Yin, Z.-T. Jiang, M. M. Rahman, y T. Pryor. *Solar absorptance of copper-cobalt oxide thin film coatings with nano-size, grain-like morphology: Optimization and synchrotron radiation XPS studies*. Applied Surface Science, 275:127–135, 2013.
- [52] A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón, y J. L. Vázquez. *Preparation and characterization of copper-doped cobalt oxide electrodes*. Journal of Physical Chemistry B, 110(47):24021–24029, 2006.
- [53] Y. D. Premchand y S. A. Suthanthiraraj. *Structural investigation of (CuI)_{0,45}-(Ag₂WO₄)_{0,55} solid electrolyte using X-ray photoelectron and laser Raman spectroscopies*. Electrochemistry Communications, 6(12):1266–1269, 2004.
- [54] J. Soria, J. Conesa, A. Martínez-Arias, y J. Coronado. *ESR study of the clustering of Cu ions on the ceria surface in impregnated CuO/CeO₂*. Solid State Ionics, 63-65(C):755–761, 1993.

- [55] M. Lenglet, P. Foulatier, J. Düeb, y J. Arsène. *Caractérisation de la liaison Cu-O dans les oxydes mixtes CuMM'O₄ (M = Fe, Cr; M' = Al, Ga, Mn). Corrélation avec l'effet Jahn-Teller*. Physica Status Solidi (A), 94(2):461–466, 1986.
- [56] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. Van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, y M. T. Czyzyk. *Electronic structure of Cu₂O and CuO*. Physical Review B, 38(16):11322–11330, 1988.
- [57] Z. Hussain, M. A. Salim, M. A. Khan, y E. E. Khawaja. *X-ray photoelectron and auger spectroscopy study of copper-sodium-germanate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 110(1):44–52, 1989.
- [58] T. Yano, M. Ebizuka, S. Shibata, y M. Yamane. *Anomalous chemical shifts of Cu 2p and Cu LMM Auger spectra of silicate glasses*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 131-132:133–144, 2003.
- [59] E. Antonides, E. Janse, y G. Sawatzky. *LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga and Ge. I. Transition probabilities, term splittings and effective Coulomb interaction*. Physical Review B, 15(4):1669–1679, 1977.
- [60] E. Antonides, E. Janse, y G. Sawatzky. *LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga and Ge, II. Relationship with the L₂₃ photoelectron spectra via the L₂L₃M₄₅ Coster-Kronig process*. Physical Review B, 15(10):4596–4601, 1977.
- [61] E. Antonides, E. Janse, y G. Sawatzky. *Erratum: LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga and Ge. II. Relationship with the L₂₃ photoelectron spectra via the L₂L₃M₄₅ Coster-Kronig process*. Physical Review B, 16(12):5603, 1977.
- [62] B. H. Frazer, B. Gilbert, B. R. Sonderegger, y G. D. Stasio. *The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: Tey-xas and x-peem*. Surface Science, 537(1–3):161 – 167, 2003.
- [63] A. Sharma, M. Varshney, H.-J. Shin, Y. J. Park, M.-G. Kim, T.-K. Ha, K. H. Chae, y S. Gautam. *Electronic structure study of Ce_{1-x}A_xO₂ (A = Zr & Hf) nanoparticles: NEXAFS and EXAFS investigations*. Physical Chemistry Chemical Physics, 16:19909–19916, 2014.
- [64] X. Yao, F. Gao, Q. Yu, L. Qi, C. Tang, L. Dong, y Y. Chen. *NO reduction by CO over CuO-CeO₂ catalysts: Effect of preparation methods*. Catalysis Science and Technology, 3(5):1355–1366, 2013.
- [65] C. Polster, H. Nair, y C. Baertsch. *Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H₂ rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst*. Journal of Catalysis, 266(2):308–319, 2009.
- [66] A. Hornés, P. Bera, A. L. Cámara, D. Gamarra, G. Munuera, y A. Martínez-Arias. *CO-TPR-DRIFTS-MS in situ study of CuO/Ce_{1-x}Tb_xO_{2-y} (x = 0, 0.2 and 0.5) catalysts: Support effects on redox properties and CO oxidation catalysis*. Journal of Catalysis, 268(2):367–375, 2009.
- [67] H. Daly, J. Ni, D. Thompsett, y F. Meunier. *On the usefulness of carbon isotopic exchange for the operando analysis of metal-carbonyl bands by IR over ceria-containing catalysts*. Journal of Catalysis, 254(2):238–243, 2008.
- [68] A. Dandekar y M. A. Vannice. *Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts*. Journal of Catalysis, 178(2):621–639, 1998.
- [69] P. Hollins. *The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species*. Surface Science Reports, 16(2):51–94, 1992.

- [70] D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, G. Ricchiardi, A. Zecchina, y C. Otero Areán. *FTIR study of the interaction of CO with pure and silica-supported copper (I) oxide*. Surface Science, 411(3):272–285, 1998.
- [71] G. N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. S. Petkov, K. I. Hadjiivanov, y K. M. Neyman. *Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria: A combined density functional and infrared spectroscopy investigation*. Journal of Physical Chemistry C, 115(47):23435–23454, 2011.

Algunas de las características y de los comportamientos mostrados por los catalizadores (y descritas en los resultados experimentales) pueden, y merecen, ser estudiadas para su mejor comprensión mediante métodos de modelización molecular cuántica: la diferente reducibilidad de las muestras, los resultados de las espectroscopías de rayos X, etc. Motivo por el cuál se ha incluido el presente capítulo en el trabajo.

El primer paso (y quizás el más importante) para realizar un estudio teórico es la elección del modelo que simulará las propiedades del sistema de interés. Que, en el caso de los catalizadores bajo estudio del presente trabajo consisten en un soporte de óxido de cerio que presenta diferentes características físicas en cada muestra y un conjunto de partículas de óxido de cobre dispersas sobre el primero.

El modelo escogido es un lámina (periódica en dos dimensiones) de óxido de cerio, sobre la que se sitúa un hilo (periódico en una dirección) de óxido de cobre. La lámina de óxido de cerio permite simular el soporte, atendiendo al tipo de cara expuesta por el mismo y considerando que tiene una profundidad masiva respecto a las partículas de óxido de cobre (es decir, la lámina conserva, en líneas generales, la estructura fluorita del óxido de cerio). La elección del hilo como descriptor de estas últimas se debe a un truco matemático: conservando la periodicidad a lo largo de una de las dimensiones de la celda se reduce el tamaño necesario de la misma en dicha dirección.

Para representar cada uno de los catalizadores se empleará una lámina diferente de óxido de cerio, se espera que aquella que expone caras (111) sea una buena representación del soporte de nanopoliedros (NS) mientras que aquella que expone caras (001) describa adecuadamente el comportamiento del soporte de nanocubos (NC). El tercer soporte, nanovarillas (NR), podría ser representado por una mezcla de caras (111) y (110); pero el análisis de esta última queda para otro proyecto. Aún así, dados los resultados de actividad y selectividad (parecidos a los de la muestra de nanopoliedros), la representación del catalizador de nanovarillas únicamente a través de un modelo laminar que exponga la cara (111) será aproximada pero aceptable.

A continuación deben especificarse las características de los modelos. Las dimensiones de la celda en las direcciones en las que la lámina es periódica deben obtenerse de las dimensiones de la celda unidad del óxido de cerio, mientras que el grosor de la lámina debe escogerse llegando a un compromiso entre la realidad física (cuanto mayor mejor) y la realidad computacional (imposibilidad de manejar grandes sistemas). Para construir las partículas de cobre (que se escogerán como fragmentos de la estructura cristalina de ese óxido) hay que tener en cuenta la periodicidad a lo largo de diferentes planos (de manera que encaje lo mejor posible sobre las superficies de óxido de cerio pues, se entiende que la unión será así más favorable energéticamente) y la estabilidad de sus caras (de manera que exponga las más estables termodinámicamente). Finalmente debe evaluarse el vacío necesario entre modelos contiguos (para evitar interacciones indeseables).

5.1. Optimización de la celda unidad: parámetros de red

El estudio de la celda unidad sirve para evaluar la fiabilidad de las técnicas escogidas es la optimización de la celda del cristal y como punto de partida para el proceso posterior.

En primer lugar se realizó la optimización de una celda de óxido de cerio (IV). El cálculo se realizó para la celda primitiva de la estructura FCC^I (cuyo grupo espacial es FM-3M). El resultado fue una energía de -24,597 eV que convergía empleando una rejilla con un total de 60 puntos k (o más); que se corresponden con ocho en cada dirección antes de la reducción debido a la simetría. Se

^IFace-centered cubic, cúbica centrada en las caras.

obtuvieron los siguientes parámetros de red:

$$a = b = c = 3,86944\text{\AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$$

El parámetro de red de la celda primitiva corresponde a $5,472215\text{\AA}$ en la celda cúbica centrada en caras (figura 5.1); en el apéndice D.1 se indican las matrices de transformación entre celdas. El valor obtenido, aunque difiere del experimental ($5,412\text{\AA}$ [1]; $5,411$ [2]) es similar al encontrado por otros métodos: $5,480$ (DFT+U) [3]; $5,470$ (DFT+U) [4]; $5,4105$ [5] y $5,411$ [6, 7] (IP^{II}); $5,37$ y $5,47$ (LDA y GGA) [8]; $5,39$ y $5,56$ (LDA), $5,48$ y $5,69$ (GGA)^{III} [9]; $5,546$ (HF) y $5,419$ (HF+C^{IV}) [10].

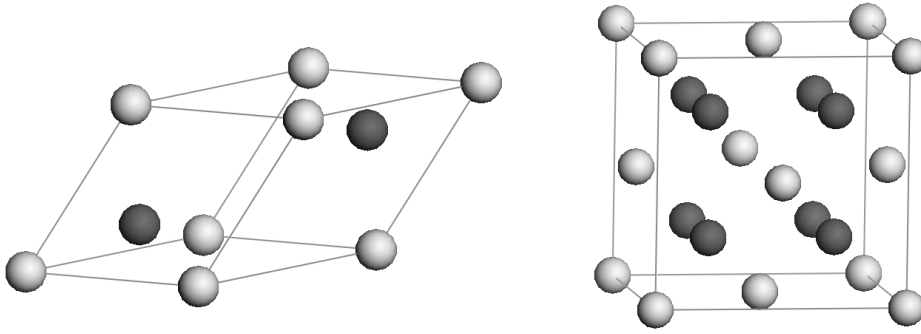


Figura 5.1: Izquierda: celda primitiva de óxido de cerio (IV). Derecha: celda cúbica centrada en caras, de óxido de cerio (IV). En claro los átomos de cerio y en oscuro los átomos de oxígeno.

De forma parecida se realizó la optimización de la celda de óxido de cobre (II), de grupo espacial monoclinico centrado. Sin embargo, en este caso, dadas las propiedades magnéticas del cobre, no se empleó la celda primitiva. Puesto que el óxido de cobre es un material antiferromagnético [11] (aunque los espines de la superficie pueden dominar sobre la magnetización de nanopartículas conduciendo a un carácter ferromagnético [12,13]) para reproducir la ordenación de espines se requiere de una supercelda de mayor tamaño [14]. En su lugar se empleó una celda de mayor tamaño (con un total de ocho átomos de cobre y ocho átomos de oxígeno, figura 5.2) para poder describir correctamente la magnetización de los átomos. El resultado condujo a una energía de $-63,560\text{ eV}$ y con los siguientes parámetros de red:

$$a = 7,5317\text{\AA}; \quad b = 3,40371\text{\AA}; \quad c = 6,31074\text{\AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ; \quad \beta = 94,96867^\circ$$

Dada la alta precisión que requiere el cálculo magnético, en este caso fue necesario emplear una rejilla con un total de milcientovente puntos k (que se generan por la reducción de los obtenidos al emplear doce, veinte y catorce puntos en cada dirección). El resultado es una disposición

^{II} *Interatomic potential*, potencial interatómico.

^{III} Los valores más bajos fueron obtenidos considerando que los orbitales $4f$ eran de valencia, mientras que en los más altos estos orbitales eran tratados como orbitales internos.

^{IV} Método Hartree-Fock incluyendo los efectos de la correlación electrónica a *posteriori* mediante el funcional de Perdew-Wang.

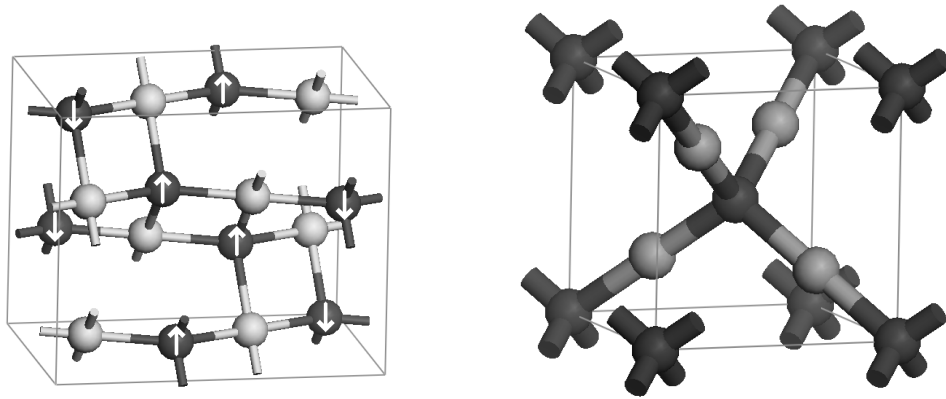


Figura 5.2: Izquierda: celda antiferromagnética de óxido de cobre (II). Derecha: celda cúbica centrada en el cuerpo del óxido de cobre (I). En gris oscuro los átomos de oxígeno y en gris claro los átomos de cobre, las flechas blancas indican la orientación del espín electrónico de cada átomo.

antiferromagnética (en la dirección $\langle 100 \rangle$) de los átomos de cobre (que, como no están alineados en la dirección $\langle 010 \rangle$, significa que hay dos hileras con espín hacia arriba y otras dos hileras con espín hacia abajo).

En el caso del óxido de cobre (I) no es preciso tener en cuenta la magnetización y el cálculo requiere menor número de puntos k . Para la celda cúbica centrada en el cuerpo (figura 5.2), empleando ocho puntos en cada dirección se obtienen veinte irreducibles. La energía resultante fue -19,165 eV y los parámetros de la celda:

$$a = b = c = 4,26366 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

5.2. Construcción de superficies: energía superficial

Las láminas se construyen a partir de la celda anterior, aumentándola en una dirección y eliminando cierta cantidad de átomos de forma que quede expuesta una superficie que coincida con el plano cristalográfico escogido. En las direcciones contenidas en la superficie, la celda se mantiene al mínimo, de forma que se representa por una única unidad de CeO_2^V (figura 5.3). Para ambas superficies se ha estudiado la convergencia de la energía superficial con el grosor de la lámina y el vacío entre láminas.

En el caso del vacío, los resultados muestran que a partir de 15 Å la energía superficial no se ve modificada (lo que indica que a partir de ese espacio prácticamente no existe interacción entre superficies). Pero, respecto al grosor de la lámina, ambos modelos evolucionan de manera dispar: la energía de la superficie (001) se estabiliza por encima de seis unidades de CeO_2 (15,917 Å) a 0,01 eV (a mayores grosores, cada unidad de CeO_2 añadida modifica la energía de la celda en -24.597 eV, la correspondiente al cristal). Mientras tanto, en la energía de la superficie (111) apenas se detecta el inicio de la convergencia a 0,1 eV con 10 unidades de CeO_2 . La necesidad de un mayor grosor de lámina en esta cara (a pesar de una menor reorganización de la superficie) ya ha sido detectada previamente,

^VPosteriormente la celda que sirva para representar al soporte en el modelo se creará multiplicando el tamaño de esta pequeña lámina de forma que haya espacio para situar la partícula de óxido de cobre y exista cierta distancia entre partículas contiguas.

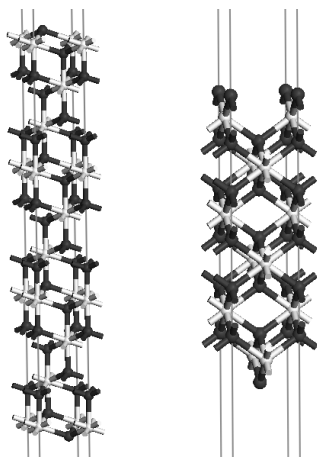


Figura 5.3: Celdas de los modelos óptimos de óxido de cerio (IV) exponiendo las caras (111), izquierda, y (001) derecha. Contienen diez y seis unidades de CeO_2 , respectivamente. En claro los átomos de cerio y en oscuro los átomos de oxígeno.

necesitándose entre un 30 y un 50 % más [8,15,16]. Pero queda claro que la cara termodinámicamente más favorable del CeO_2 es la (111), estando la (011) en un valor intermedio entre la (001) y ésta. En la sección D.2 hay tres tablas con los resultados al evaluar el espacio vacío entre láminas, el grosor de las mismas y los resultados de energía superficial obtenidos con otros métodos.

En ambos casos se empleó un único punto k en la dirección perpendicular a la superficie y se encontró la necesidad de emplear siete y seis (para las caras expuestas (111) y (001), respectivamente) puntos en cada dirección paralela a la superficie (que supusieron un total de dieciséis puntos irreducibles en ambos casos).

El análisis de los modelos resultantes de la relajación con respecto al cristal de óxido de cerio, indica que la superficie (001) sufre una mayor reconstrucción que la (111). Tanto las distancias interatómicas como los ángulos varían más en el primer modelo que en el segundo, dado que en la superficie (001) los átomos externos tienen coordinaciones más disminuidas que en la (111). Además, aunque los átomos más internos de las dos láminas poseen disposiciones similares al cristal (cuanto más profundos más se asemejan a éste), en el modelo de la cara (111) la estructura converge antes. Así, mientras que las distancias Ce-O y los ángulos OCeO tienen un error relativo respecto al cristal de 0,03 % en el tercer nivel de profundidad de la cara (111), el error aumenta al 1 % en la cara (001). En la sección D.1 del apéndice D están recogidos algunos ángulos y distancias de enlace, tanto en los modelos de superficie (001) y (111) como en el cristal de CeO_2 .

5.2.1. Construcción de la superficie polar (001)

Un detalle crucial de las caras (001) del óxido de cerio (IV) es que se trata de superficies polares. Si se corta el cristal por dichas caras las superficies que quedan expuestas están formadas únicamente por átomos de oxígeno o átomos de cerio. Pero, para que se mantenga la estequiometría 2:1 en un modelo laminar el corte debe ser tal que deje una de las superficies exponiendo átomos de cerio y la otra exponiendo átomos de oxígeno. Esto hace que la estructura posea un momento dipolar permanente en la dirección perpendicular a la superficie que origina una energía electrostática que crece indefinidamente con su espesor, lo que la hace inestable y, por ello, inexistente.

Una de las formas más sencillas de anular este dipolo consiste en eliminar la mitad de los oxígenos de una de las superficies y pasarlos a la otra (figura 5.4); de esa forma se mantiene la proporción correcta de átomos de cerio-átomos de oxígeno sin introducir átomos ajenos al cristal, en adelante todos

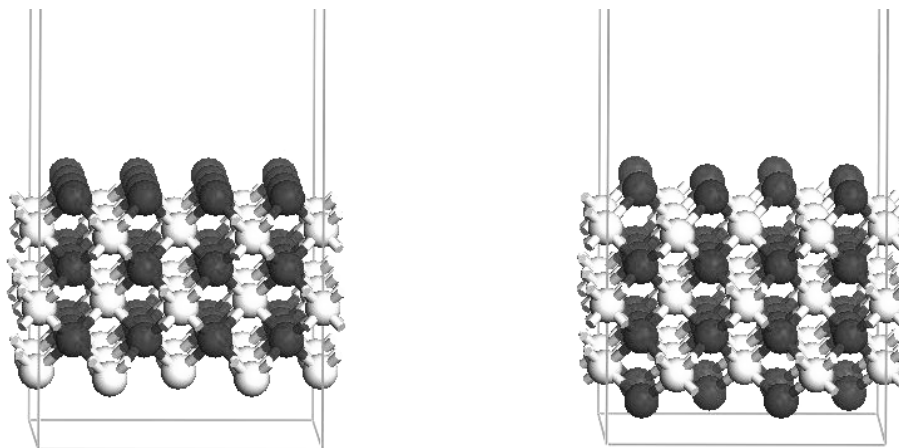


Figura 5.4: Izquierda: modelo de superficie de óxido de cerio (IV) cortado directamente del cristal. La cara superior está completamente cubierta de átomos de oxígeno, mientras que la cara inferior presenta únicamente átomos de cerio. Derecha: modelo en el cuál se han desplazado la mitad de los oxígeno de la cara superior a la inferior, de esta forma, manteniendo la estequiometría se elimina el momento dipolar de la superficie.

los modelos usados para esta cara tendrán esta característica. Si bien es cierto que sería igualmente posible construir el modelo terminado en átomos de cerio igualmente con un 50 % de ocupación en sus planos, un cálculo teórico [17] sitúa ese modelo a $1,01 \text{ J/m}^{-2}$ por encima del terminado en átomos de oxígeno.

Aunque existen muchas posibilidades a la hora de eliminar los oxígenos de la superficie se ha optado por la eliminación de filas alternas (haciendo además que las eliminaciones de la cara superior de la lámina sean en una dirección perpendicular a las eliminaciones de la cara inferior, es decir $[110]$ y $[1\bar{1}]0$ ^{VI}). Esta estructura superficial puede deducirse de los experimentos de STM de Muggelberg *et al.* [18] sobre óxido de uranio (que al igual que el óxido de cerio tiene una estructura tipo fluorita), de los estudios HRTEM con corrección de aberraciones y los cálculos de dinámica molecular de Bhatta *et al.* [19] y de la evaluación de diversos modelos teóricos (más detalles sobre estos cálculos y experimentos en la sección D.3 del apéndice D).

5.2.2. Análisis de Bader de las superficies: volúmenes y densidad electrónica

El análisis de Bader se ha realizado sobre modelos de las tres superficies estudiadas con cinco unidades de CeO_2 (únicamente una en cada plano paralelo a la superficie). Los resultados indican que los átomos de cerio próximos a la superficie tienen dentro de su volumen de Bader una cantidad total de densidad electrónica ligeramente mayor que sus homólogos internos. Respecto a esto cabe señalar las diferencias entre la superficie (110) y las otras dos: ésta tiene átomos de cerio y átomos de oxígeno en cada capa y la separación entre ellas es mayor que en las otras por lo que cuenta con átomos de cerio superficiales y una subsuperficie^{VII} al doble de profundidad. La evolución de los volúmenes de átomos de oxígeno sigue el orden: $\text{cristal} < (110) < (111) < (001)$; mientras la de los volúmenes de átomos de cerio es: $\text{cristal} < (110)_{\text{subsuperficie}} < (111) < (001) < (110)_{\text{superficie}}$. Por otra parte, el orden que sigue la

^{VI}En realidad, dada la disposición de los átomos en el cristal, la eliminación perpendicular sólo es posible cuando la lámina consta, verticalmente, de un número par de unidades de CeO_2 . Con un número impar la eliminación perpendicular es igual a la paralela.

^{VII}Subsuperficie denotará el segundo plano de átomos de una superficie expuesta.

Ce				O		
Modelo	Posición	Volúmen	Carga	Modelo	Posición	Volúmen
Cristal	interna	15	9,60	Cristal	interna	13
111	subsuperficial	20	9,60	111	subsuperficial	95
001	subsuperficial	23	9,68	001	subsuperficial	112
110	subsuperficial	17	9,62	110	subsuperficial	67
	superficial	44	9,66			

Tabla 5.1: Análisis de Bader de las superficies

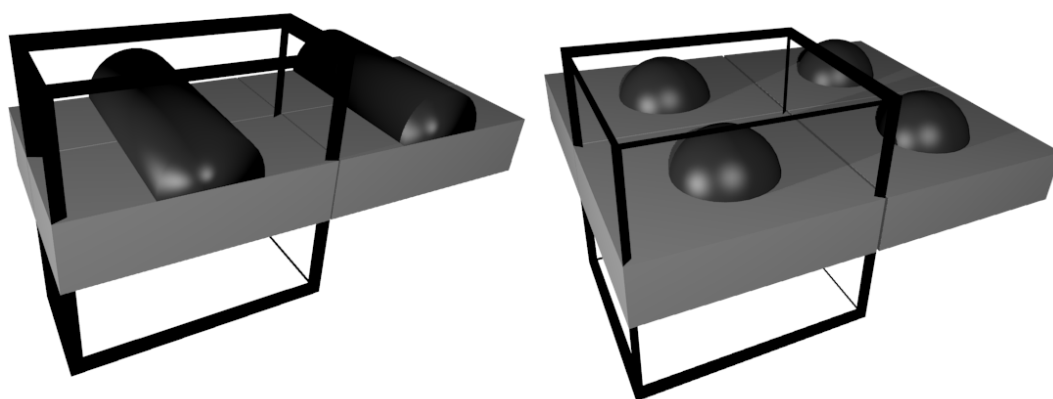


Figura 5.5: Posibles modelos de representación del sistema. Izquierda: óxido de cobre como hilo. Derecha: óxido de cobre como semiesfera. Para la misma distancia entre conjuntos de óxido de cobre, el modelo semiesférico necesita una celda más grande.

densidad electrónica en los átomos de cerio es: $\text{cristal} \sim (111) < (110)_{\text{subsuperficie}} < (110)_{\text{superficie}} < (001)$. A pesar de estar en la superficie los átomos de cerio en (110) tienen una densidad menor que los de la subsuperficie (001). Los efectos (tanto el incremento de la cantidad total de carga en átomos de cerio como el aumento de volúmen de átomos de oxígeno y cerio) son mayores, por tanto, en la superficie (001). En la tabla 5.1 se indican los resultados obtenidos.

5.3. Modelos de catalizadores

5.3.1. La partícula de óxido de cobre

Como se ha mencionado al comienzo del capítulo se escogió un agrupamiento con forma de hilo para representar la partícula de óxido de cobre en lugar de un racimo semiesférico al requerirse en el primer caso un menor tamaño de la celda en una de las direcciones de la misma (figura 5.5). Pero para construir este hilo de forma adecuada es preciso atender a dos aspectos clave: la periodicidad y la estabilidad de las distintas caras del CuO. Por un lado el hilo debería dejar expuestas las caras que presenten una menor energía superficial (más estables que otras) y, por otro, la cara a través de la cuál se una al soporte debe tener una periodicidad similar a éste en la dirección de la periodicidad del hilo. El primer aspecto es fácil de solucionar, pues un conjunto de cálculos sencillos [14] indican que las caras (de las de bajo índice) más estables son las (111) y las equivalentes ($1\bar{1}1$) de la celda

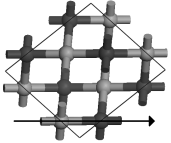
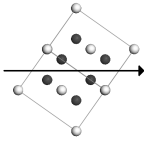
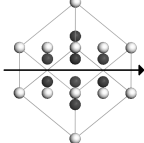
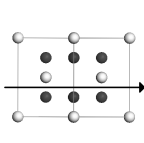
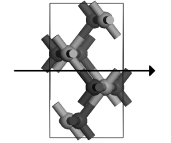
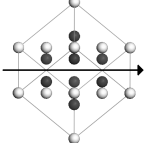
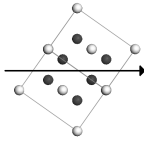
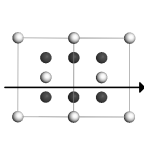
	CuO	CeO ₂ (111)		CeO ₂ (001)
Dirección	$\langle 10\bar{1} \rangle_{\text{cristalográfica}}$	$\langle 11\bar{2} \rangle_{FCC}$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle_{FCC}$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle_{FCC}$
				
O-O (Å)	(3,88) 7,46 ¹	(3,87) 6,70 ¹	3,87	3,87
M-O (Å)	1,94	(2,37) ^{1,2}	- ²	- ²
M-M (Å)	3,73	(3,87) 6,70 ¹	3,87	3,87
Dirección	$\langle 010 \rangle_{\text{cristalográfica}}$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle_{FCC}$	$\langle 11\bar{2} \rangle_{FCC}$	$\langle 110 \rangle_{FCC}$
				
O-O (Å)	3,34	3,87	(3,87) 6,70 ¹	3,87
M-O (Å)	- ²	- ²	(2,37) ^{1,2}	- ²
M-M (Å)	3,34	3,87	(3,87) 6,70 ¹	3,87

Tabla 5.2: Distancias interatómicas en las direcciones de solapamiento entre CuO y CeO₂. Dirección de periodicidad del hilo (arriba) y la perpendicular a ésta (abajo). Las imágenes de la celda FCC del CeO₂ muestran el plano normal a la dirección perpendicular a la indicada (por lo que las direcciones equivalentes $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ muestran diferentes imágenes en función de la perpendicular considerada). ¹ Los átomos alineados están a la distancia más grande indicada, la distancia entre paréntesis corresponde a la distancia con átomos más próximos pero ligeramente desviados de la dirección en cuestión. ² No hay intercalación de átomos de metal y de oxígeno en esta dirección.

cristalográfica (que corresponden con las (012) y (01 $\bar{2}$) de la celda antiferromagnética; en el apéndice D.1 se indican las matrices de transformación entre celdas). Para el segundo aspecto debe considerarse la superficie expuestas por cada soporte (en el caso de la cara (001) teniendo en cuenta la disposición de oxígenos escogida) y compararse con todas las posibles caras de bajo índice del óxido de cobre que, dada la baja simetría de la celda, son nueve: (001), (010), (100), (111), (101), (110), (011), (10 $\bar{1}$), (11 $\bar{1}$). El objetivo, concretamente, es encontrar una dirección del CeO₂ y una dirección del CuO para los que cada una de las distancias metal-metal, metal-oxígeno y oxígeno-oxígeno sean parecidas. Éste se logra con mayor éxito para la dirección $\langle 10\bar{1} \rangle$ del óxido de cobre (II) y las $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ y $\langle 11\bar{2} \rangle$ del óxido de cerio (IV), la primera contenida en las dos caras estudiadas y la segunda contenida únicamente en la cara (111). Las distancias de periodicidad correspondientes (suponiendo las constantes de red experimentales) son, para el óxido de cerio, 3,826 Å para la dirección $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ y 6,627 Å para la dirección $\langle 11\bar{2} \rangle$ y, para el óxido de cobre, 7,456 Å para la $\langle 10\bar{1} \rangle$.

Por tanto, el hilo escogido de óxido de cobre será periódico en la dirección $\langle 10\bar{1} \rangle$ y expondrá la cara (111) y la equivalente (1 $\bar{1}$ 1); si emplea la cara (101) de la celda cristalográfica (la (001) de la antiferromagnética) para la interfaz con la superficie del CeO₂ se obtiene la forma más sencilla y simétrica de la partícula: triangular (tabla 5.2). Dado que en esa dirección la ordenación de momentos magnéticos de los átomos de cobre es en alternó, será preciso que el modelo del hilo incluya cuatro átomos en esa dirección (dos de cobre y dos de oxígeno). Finalmente, para no escoger un tamaño demasiado pequeño ni demasiado grande se emplearon tres planos de átomos para formar el hilo en la dirección perpendicular a la superficie, dando un total de doce átomos de oxígeno y doce átomos de cobre por celda unidad como indica la figura 5.6.

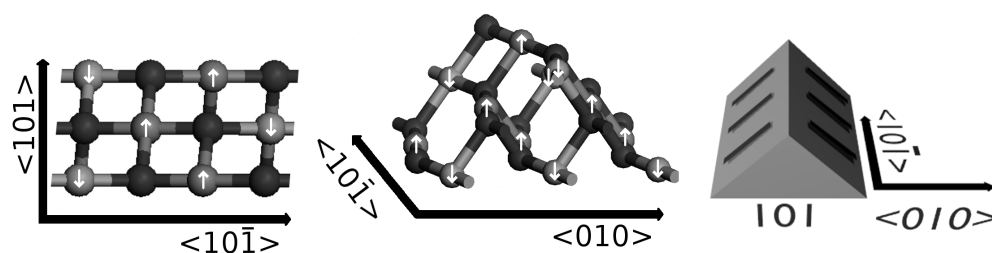


Figura 5.6: Modelo de la partícula de óxido de cobre (II). Izquierda: de perfil, de izquierda a derecha está representada la dirección de periodicidad del hilo en los modelos de los catalizadores. Centro y derecha: en perspectiva, el poliedro facilita la observación de las caras expuestas. Las caras y las direcciones están referidas a la celda cristalográfica. Gris oscuro: átomos de oxígeno. Gris claro: átomos de cobre (las flechas blancas indican los distintos espines).

5.3.2. El soporte de óxido de cerio y las dimensiones de la celda

Una vez determinada la dirección en la cuál se acomodará el hilo de óxido de cobre sobre las superficies de cerio la construcción del modelo para el soporte es sencilla. En primer lugar, la longitud de las celdas en la dirección $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ del CeO_2 , que es la que ha de coincidir con la de periodicidad del hilo de CuO , debe ser suficiente como para acomodar el modelo de óxido de cobre ($\sim 7,46$ Å), objetivo que se consigue con dos unidades de CeO_2 en las dos direcciones posibles del CeO_2 ya mencionadas ($\sim 6,63 - 7,46$ Å). En segundo lugar, en la dirección perpendicular a ésta y contenida en cada superficie, debe permitir alojar el modelo de óxido de cobre (con un grosor en torno a $7,8$ Å) y dejar el mayor espacio posible (para evitar la interacción entre hilos consecutivos). Para ésto último se escogió un espacio de al menos 10 Å. Finalmente, el grosor de la lámina debería ser tal que permitiese una adecuada descripción de la superficie (ver 5.2). Sin embargo, tal tamaño requeriría un coste computacional demasiado elevado.

Para reducir el tamaño del sistema se recurre a una aproximación: la lámina se construye con únicamente dos capas de CeO_2 pero, las posiciones de los dos planos de átomos inferiores se fijan a las posiciones del cristal. De esta forma, la superficie superior de la lámina está sostenida, no por una lámina expuesta, sino por átomos en la configuración del cristal infinito. Reduciéndose así los efectos de trabajar con una lámina delgada^{VIII}.

Como se ha indicado antes (5.3.1), para la cara (111) dos direcciones perpendiculares de la superficie parecen válidas para acoger al óxido de cobre y, por tanto, ambas tendrán que ponerse a prueba. Por otra parte, aunque en la cara (001) las direcciones perpendiculares son equivalentes, al crear la superficie (y reorganizar los átomos de oxígeno) se rompe ésta simetría. Por tanto, sobre ambas superficies existen dos posibilidades de unión entre óxidos que respetan (más o menos) la periodicidad. Energéticamente, los resultados muestran que la disposición más favorable en la superficie (111) es aquella en que el hilo es paralelo a la dirección $\langle 11\bar{2} \rangle$ a pesar de que el espaciado parece ser menos semejante; ello se debe a que en esa orientación pueden formarse más enlaces nuevos catión-oxígeno. Y la más favorable en la superficie (001) es la que deja al hilo paralelo a las filas de oxígenos de la superficie. En la sección D.4 están mostradas las geometrías más favorables en cada caso, así como las diferencias de energía correspondientes.

^{VIII}El cálculo de algunas propiedades, como la energía superficial, verá incrementar su error con ésta aproximación; ya que, al impedir la relajación de una superficie se fuerza su inestabilidad. Una lámina con un grosor de dos unidades de CeO_2 en las que dos planos de átomos se mantienen fijos (uno de átomos de cerio y otro de oxígenos) da una energía superficial de $0,70$ eV para la cara (111) y $1,7$ eV para la cara (001). El primero es un valor ligeramente menor que el obtenido permitiendo la relajación y el segundo un valor mucho mayor (superando el experimental), resultados razonables considerando que la reestructuración de la segunda superficie es mucho mayor que la de la primera.

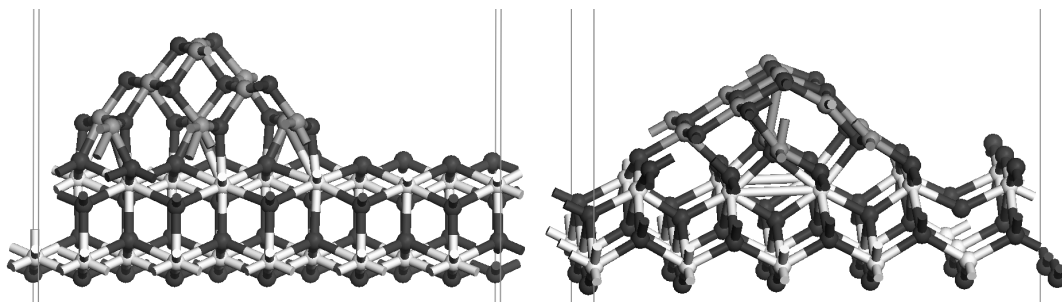


Figura 5.7: Modelos óptimos de CuO/CeO₂ para las superficies (111), izquierda, y (001), derecha, del óxido de cerio.

La celda empleada en el cálculo anterior contiene, en cada capa, doce átomos de cerio y veinticuatro de oxígeno provenientes del CeO₂. Ésta se requería para poder simular la unión entre óxidos en el caso de la cara (111) y la dirección $\langle 1\bar{1}0 \rangle^{\text{IX}}$ pero, al no ser ésta configuración la más favorable, no será necesario tal tamaño de celda. En los siguientes apartados se empleará una lámina formada por dos capas con diez átomos de cerio y veinte de oxígeno (un ancho de cinco unidades de CeO₂); de forma que el espacio entre hilos consecutivos de óxido de cobre sea 11,56 Å en la cara (111) y 12,13 Å en la (001). Además, se añadieron otros 5 Å de vacío entre láminas para evitar la interacción entre un hilo de CuO y la siguiente lámina de CeO₂.

5.3.3. Modelos con óxido de cobre (II)

El resultado de la relajación de los modelos se muestra en la figura 5.7. La energía de interacción entre los óxidos es mayor a través de la superficie (001) del óxido de cerio: obteniéndose una energía de estabilización tras la relajación de -4,05 eV respecto a la otra superficie. A pesar de que, en valor absoluto, es más estable el modelo que deja expuesta la superficie (111) del óxido de cobre. La superficie (001) provoca una mayor distorsión del hilo de CuO tras la relajación. Dados los modelos construidos deben tenerse en cuenta los cambios en dos sentidos: paralela y perpendicularmente a la periodicidad del hilo (los cuales están indicados en la figura D.5 del apéndice D).

Paralelamente a la periodicidad (dirección $\langle 10\bar{1} \rangle$), el óxido de cobre sobre la cara (001) apenas sufre variaciones debido a que la longitud de la celda (marcada por el óxido de cerio) es parecida a la propia del óxido de cobre. Sin embargo, la longitud en la celda que expone la cara (111) es menor ((dirección $\langle 11\bar{2} \rangle$)), lo que obliga al óxido de cobre a comprimirse, rompiendo la linealidad de los enlaces -Cu-O-Cu-O- en esa dirección y desplazando ligeramente unos átomos hacia arriba (oxígeno) y otros hacia abajo (cobre).

Por contra, en la dirección perpendicular ($\langle 010 \rangle$), los cambios son mayores en el modelo que expone la cara (001). En éste se produce la ruptura de la simetría del hilo, que deja una de las caras expuestas plana y otra no, a la vez que se produce el achatamiento del hilo, el desplazamiento hacia el interior de los átomos de oxígeno más externos y el alineamiento de átomos (de cobre y oxígeno) en el borde superior. En el modelo de la superficie (111) se produce un mayor ensanchamiento del hilo en el que se mantienen las posiciones relativas de los átomos.

Además, sobre la superficie (111) los seis átomos de oxígeno inferiores del óxido de cobre ocupan posiciones de oxígeno vacantes del óxido de cerio, mientras que sólo dos sobre la superficie (001). Aunque la diferencia estriba en que las posiciones vacantes de la primera superficie están alejados mientras que sobre la segunda superficie las vacantes están al mismo nivel que los átomos de oxígeno

^{IX}La distancia entre motivos equivalentes en ésta dirección es el doble que en las demás. Así, mientras que el resto de direcciones incluye un único átomo de cerio en la unidad mínima, la $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ incluye dos.

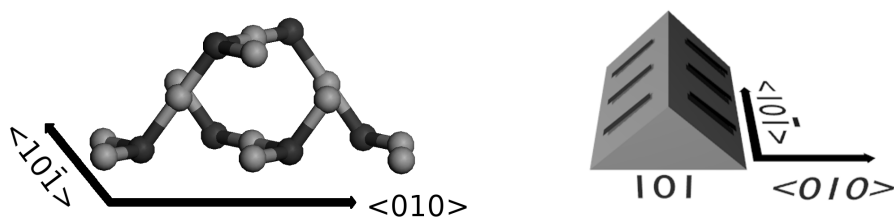


Figura 5.8: Modelo de la partícula de óxido de cobre (I). Las caras y las direcciones están referidas a la celda centrada en caras. Gris oscuro: átomos de oxígeno. Gris claro: átomos de cobre. Cabe destacar que, la mayor simetría de éste óxido iguala las caras (100), (001) y (010); las (111), (11-1), ($\bar{1}\bar{1}1$) y ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$); así cómo las direcciones $\langle 10\bar{1} \rangle$, $\langle \bar{1}10 \rangle$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle \bar{1}01 \rangle$, $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ y $\langle 01\bar{1} \rangle$; las $\langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$; etc.

expuestos (lo que favorece la interacción en el segundo caso a pesar del menor número de posiciones vacantes ocupadas).

Puede concluirse que el conjunto de átomos del óxido de cobre se acomoda de la mejor manera posible sobre las superficies de óxido de cerio: sobre la (111) el óxido de cobre se apoya sobre la superficie y sobre la (001) pasa a formar parte de ella. El diferente comportamiento proviene de que la (001) es una superficie menos estable, con mayores huecos entre oxígenos terminales, con átomos de cerio en la subsuperficie con menor índice de coordinación (seis frente a los siete de la otra superficie); características que favorecen la interacción con el óxido de cobre que, se deforma más, se mezcla más con los átomos de la superficie y se une más fuertemente a la misma.

En lo que respecta a las distancias cobre-cobre, la interacción con la superficie de óxido de cerio afecta principalmente al primer plano de átomos de cobre. Mientras que las distancias Cu-Cu mínimas en el modelo optimizado del cristal de CuO son de 2,9 Å, en el primer plano de los modelos de los catalizadores son (en la dirección paralela a la periodicidad del hilo) de 3,3-3,4 Å sobre la superficie (111) y 3,9 sobre la (001). En la dirección perpendicular a la periodicidad son incluso mayores (al no estar restringidos por la misma): 3,7-4,0 sobre la (111) y 3,8-5,2 Å sobre la (001). Por contra, las distancias Cu-Cu en el resto de la partícula, bien sobre la superficie (111), bien sobre la superficie (001), se aproximan más al cristal de CuO (2,9 Å).

5.3.4. Modelos con óxido de cobre (I)

Para simular los efectos de la reducción del óxido de cobre soportado sobre el óxido de cerio se han empleado modelos equivalentes a los anteriores en los que la partícula (hilo) tiene una menor cantidad de átomos de oxígeno. Aunque se han probado varios procedimientos para la eliminación, las estructuras más favorables energéticamente se alcanzan partiendo de una disposición equivalente a la encontrada en el cristal de óxido de cobre (I)^X (figura 5.8).

La geometría más favorable es diferente para cada una de las caras expuestas por el óxido de cerio, así cómo la energía de interacción entre óxidos. En la figura 5.9 se muestran las conformaciones más favorables para ambos modelos (pueden encontrarse otras estructuras evaluadas en la sección D.5 del apéndice D). Energética y estructuralmente los resultados son equiparables a los de óxido de cobre (II): la fortaleza de la interacción es mayor con la superficie (001) (obteniéndose una energía de estabilización de -3,17 eV respecto a la otra superficie), así cómo también la modificación de la estructura original. Cabe, sin embargo, hacer una distinción: en el modelo sobre la superficie (001)

^XLa posición relativa de los átomos metálicos entre sí no varía del óxido de cobre (II) al óxido de cobre (I), también los átomos de oxígeno del segundo ocupan coordenadas similares a algunos del primero. Comparando un óxido y otro, al de cobre (I) le faltan los átomos de oxígeno de uno de cada dos planos (101).

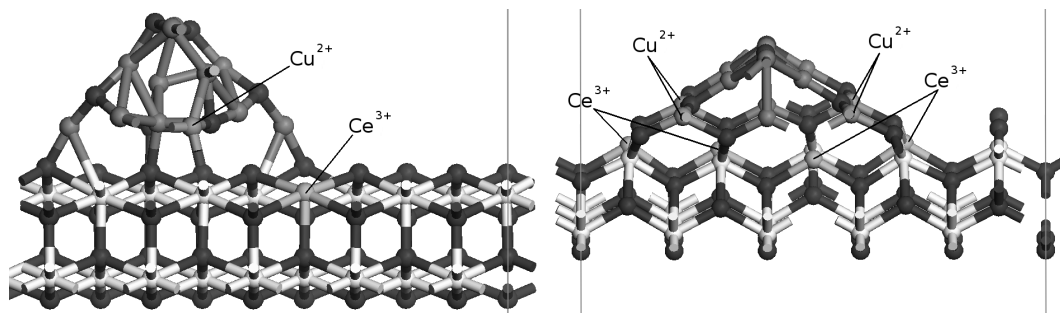


Figura 5.9: Modelos óptimos de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CeO}_2$ para las superficies (111), izquierda, y (111), derecha, del óxido de cerio. Blanco: átomos de cerio. Gris claro: átomos de cobre. Gris oscuro: átomos de oxígeno. Se indican los átomos de Ce^{3+} y Cu^{2+} ; los no indicados son, por tanto, Ce^{4+} y Cu^+ .

hay cuatro átomos de cobre (II) y cuatro átomos de cerio (III) mientras que en el modelo sobre la superficie (111) sólo se obtiene un átomo de cobre (II) y un átomo de cerio (III). Cada superficie permite un grado de interacción con el óxido de cobre diferente, siendo mayor en la (001). Lo que, a su vez, favorece una mayor transferencia de electrones de los átomos de cobre a los átomos de cerio y, en cierta medida, evita la reducción del cobre.

5.4. Modelización de sistemas reducidos

Para evaluar los efectos de la reducción de los catalizadores no se ha trabajado únicamente con el óxido de cobre estequiométrico, sino también con modelos en los que se han creado vacantes de oxígeno. En primer lugar sobre los el modelo CuO/CeO_2 y en segundo sobre el $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CeO}_2$.

5.4.1. Vacantes de oxígeno en óxido de cobre (II)

Aunque para ambas superficies la energía necesaria para crear vacantes de oxígeno es mayor sobre el óxido de cerio que sobre el óxido de cobre (dado que es mayor la carga catiónica de los átomos de cerio, la interacción coulombiana que provocan con el ión O^{2-} es mayor), el modelo sobre la superficie (001) requiere más energía para retirar cualquier átomo de oxígeno. Por ejemplo, retirar un oxígeno superficial del óxido de cerio de la superficie (001) cuesta de un 30 a un 50 % más que la requerida en la superficie (111); al tener los átomos de cerio de la subsuperficie un menor índice de coordinación retienen más fuertemente los átomos a los que están unidos. En la sección D.6 del apéndice D están recogidas las estructuras evaluadas (y sus energías correspondientes) tras la eliminación de átomos de oxígeno.

Por otra parte (como puede observarse en la tabla correspondiente del mencionado apéndice D), mientras que la posición más favorable para eliminar un átomo de oxígeno en el hilo de CuO depositado sobre el modelo (111) está en mitad de una de las caras (energía de formación de vacante: 1,64 eV, posición 2e), en el modelo (001) está en la interfaz entre óxidos (energía de formación de vacante: 2,08 eV, posición 3p). Esta diferencia, provoca resultados dispares en uno y otro modelo (figura 5.10). En el primero, dos átomos de cobre se reducen a cobre (I) pero; en el segundo, uno de los átomos de cerio de la interfaz se reduce a cerio (III) dejando dos átomos de cobre con cierto nivel de reducción (Cu^{1+} y $\text{Cu}^{1+\delta+}$). Al ser menor la coordinación de los átomos de cerio en la superficie (001) del óxido de cerio, se facilita la transferencia de electrones a éste último evitando de nuevo, en cierta medida, la reducción del cobre.

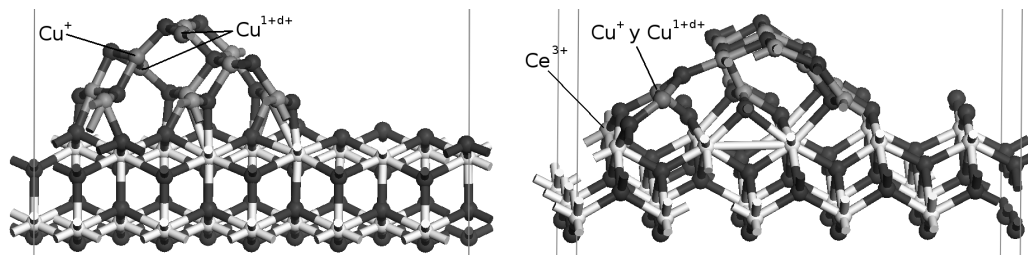


Figura 5.10: Vacantes de oxígeno más favorables en los modelos de CuO/CeO₂ (111), izquierda, y CuO/CeO₂ (001), derecha. Blanco: átomos de cerio. Gris claro: átomos de cobre. Gris oscuro: átomos de oxígeno. Se indican los átomos reducidos en cada caso.

5.4.2. Vacantes de oxígeno desde el óxido de cobre (I) hasta la reducción completa

El resultado obtenido al crear vacantes de oxígeno sobre los modelos de Cu₂O/CeO₂ es similar a los anteriores (cuyos detalles sobre estructuras y energías se encuentra en la sección D.7 del apéndice D): la energía de formación de vacantes es (generalmente) mayor sobre el modelo de la superficie (001) y este modelo muestra siempre una mayor reducción de átomos de cerio. Al ir eliminando átomos de oxígeno de los modelos, se llega a un paso en el cuál no se generan átomos de cerio (III) y, por tanto, debe suponerse que algunos de los átomos de cobre son cobre (0). Sin embargo, no ha sido posible determinar cuál o cuáles átomos de cobre tienen un grado de reducción próximo a Cu⁰ (ni mediante los espines atómicos ni mediante la densidad de estados, en la sección D.10 del apéndice D se presentan las densidades de estados para algunos átomos de cobre en cobre metálico, óxidos cúprico y cuproso y los modelos de las dos superficies en los que debería encontrarse algún átomo de cobre metálico). Aunque el cálculo del número de electrones, sabiendo un número de átomos de cerio (III), conduce a la conclusión de que en el modelo de la superficie (111) el cobre se reduce a cobre (0) un paso antes que en el modelo de la (001). Concretamente, en el primero debe haber dos átomos de cobre (0) cuando el contenido de la celda es Ce₂₀Cu₁₂O₄₃ mientras que en el segundo cuando es Ce₂₀Cu₁₂O₄₂. Por lo que, de nuevo, la superficie (001) retrasa la reducción del cobre.

5.5. Adsorción de moléculas

La adsorción de moléculas y su capacidad de reacción en cada modelo puede evaluarse añadiendo dichas moléculas a los modelos teóricos. Aunque falta un estudio completo al respecto que requeriría un volumen de cálculos mayor que el que puede abordarse aquí, los resultados de los primeros cálculos realizados se indican en la sección D.8 del apéndice D.

En general, la adsorción de CO es termodinámicamente más favorable sobre los modelos de la superficie (111) que sobre los de la superficie (001); así como la transformación posterior para dar un CO₂ adsorbido sobre una vacante de oxígeno. Por otra parte, la adsorción en los modelos de la superficie (001) es más favorable sobre átomos de cobre (II) que sobre átomos de cobre (I) y es menos favorable cuántos mayor es la reducción del modelo. Aunque sobre los de la superficie (111) hay mayor variación en función de la posición, la adsorción sobre cobre (I) es más favorable.

La adsorción de una molécula de CO sobre átomos de cobre de los modelos es favorable (tabla D.12), siendo la que más la que tiene lugar en lo alto de la partícula (y dejando los átomos M-C-O de manera más o menos lineal, figura 5.11). La energía de absorción es muy parecida en ambos modelos, siendo ligeramente mayor en el de la (111): -0,30 eV (por molécula) frente a -0,28 eV en la (001). Hay un caso especial, sin embargo, para el modelo (001) que es la adsorción en la interfase. En este caso,

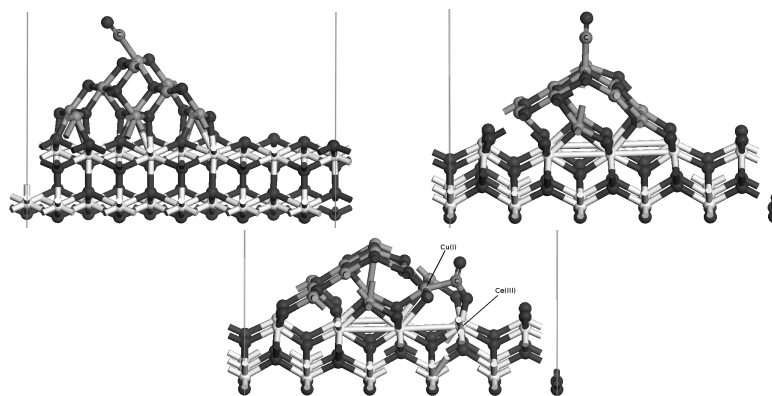


Figura 5.11: Adsorción lineal de CO más favorables en los modelos de las superficies (111), izquierda, y (001), centro. Adsorción en la interfaz del modelo de la superficie (001), derecha.

el átomo de carbono de la molécula de CO interacciona con un átomo de cobre y con un átomo de oxígeno (del soporte), reduciendo de esta manera el átomo de cobre a Cu(I) y el átomo de cerio al que pertenecía el oxígeno a Ce(III). La energía de adsorción, para la interfaz en el modelo de la superficie (001) es -0,66 eV, más del doble de las energías anteriores.

La adsorción de esta molécula sobre los modelos en los que se había eliminado un átomo de oxígeno de la partícula Cu_xO difieren en uno y otro modelo (tabla D.13). La adsorción sobre uno de los átomos de Cu(I), que se sitúan junto a la vacante de oxígeno, conduce a una energía de -1,17 eV en el modelo de la superficie (001), menor que en los casos anteriores; pero a energías similares a las anteriores en el caso de la superficie (111). Hay, de nuevo, una excepción. Para el modelo de la superficie (111) y tras la creación de una vacante de oxígeno en una posición que no es la más favorecida (posición 2e) se obtiene una energía de adsorción de -0,88 eV.

También se ha evaluado la adsorción de CO sobre los modelos de Cu_2O (tabla D.14). Pero mientras que la adsorción es favorable sobre átomos de cobre (I) en el modelo de la superficie (111), -0,96 eV, para el modelo de la superficie (001) se ha obtenido una situación más favorable cuando la molécula estaba cerca pero no enlazada a la partícula.

En ningún caso tiene lugar la adsorción de una molécula de CO_2 con formación de enlaces en modelos con una vacante de oxígeno pero, existen situaciones favorecidas en las que dicha molécula se sitúa próxima a la vacante. Sin embargo, mientras que en el modelo de la superficie (111) se obtiene una energía negativa (-0,04 eV) en el modelo de la superficie (001) no se obtienen valores inferiores a 0,05 eV, indicando que en este caso lo favorable es la desorción de la molécula de CO_2 .

5.6. Desplazamiento de niveles internos

Puesto que la evaluación de los cambios en los niveles internos requiere de un átomo de referencia adecuadamente descrito, se modificaron los modelos anteriores en función del átomo de interés. Como referencia tanto de los átomos de oxígeno como de los de carbono se incluyó en la celda una molécula de monóxido de carbono (representativa de CO en fase gas). Esta molécula fue previamente optimizada (con las mismas consideraciones que el resto de cálculos) en una celda que dejaba 15 Å de vacío entre una molécula y la siguiente; introduciéndola posteriormente sin posibilidad de relajación (distancia CO igual a 1,14333 nm). Para permitir la incorporación de esta molécula e impedir su interacción con los átomos de los catalizadores se amplió el tamaño de la celda (aumentando la distancia entre láminas) para dejar un mínimo de 12 Å de vacío entre la molécula de CO y cualquier otro átomo.

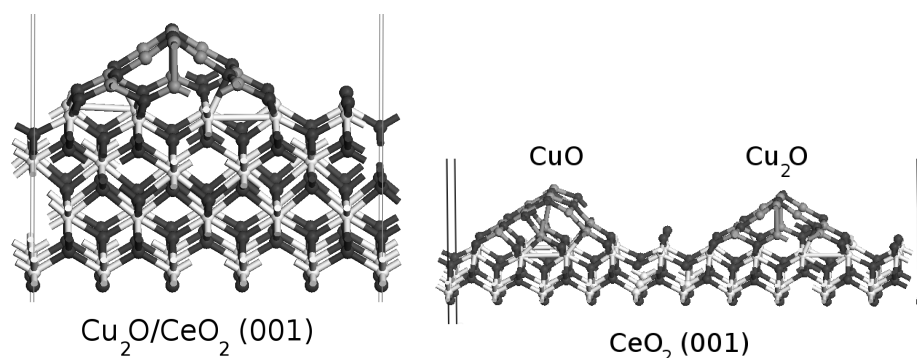


Figura 5.12: Ejemplo de modelos para el cálculo de desplazamientos en los niveles internos en CuO/CeO_2 (001). Izquierda: Modelo 4L para la evaluación de los desplazamientos de los niveles internos de átomos de cerio. Derecha: Modelo 2P para la evaluación de los desplazamientos de los niveles internos de átomos de cobre.

Frente a la simplicidad del modelo válido para considerar estos átomos, el estudio del desplazamiento de los niveles de átomos metálicos requiere cambios más significativos (figura 5.12): en el caso del cerio se duplicó el grosor de la lámina de manera que los átomos más internos fuesen representativos del cristal de CeO_2 y sirviesen, así, como referencia (modelo 4L, cuatro láminas); y en el caso del cobre se duplicó la celda (en la dirección perpendicular a la periodicidad del hilo) para que acomodase dos partículas de Cu_xO (modelo 2P, dos partículas), empleándose los átomos de una partículas, que se mantenía siempre sin cambios, como referencia para evaluar los cambios que se introducían en la otra. Mientras que la construcción del segundo es sencilla, pues únicamente se dobla el tamaño del modelo optimizado en la dirección adecuada, y se sustituye una de las partículas y la parte del soporte de cerio en contacto con ella por otra partícula con la que quiere compararse; la primera es algo más costosa, y se realizó partiendo de las geometrías de los modelos anteriores (2L) para acortar el proceso de optimización de la geometría: nueve líneas de átomos parten de las coordenadas del cristal (las dos inferiores no se relajan) y las coordenadas de las tres superiores se toman de los modelos CuO/CeO_2 relajados. Un hecho importante, y que diferencia los cálculos sobre átomos de cobre del resto de los átomos, es que las partículas de Cu_xO incluidas en estos modelos son pequeñas y, por ello, escasamente representativas de un cristal de óxido de cobre. Los desplazamientos entre una partícula y otra se analizan haciendo una comparación previa entre un cristal de CuO y cada uno de los modelos de CuO/CeO_2 .

ÁTOMOS DE COBRE

Como evaluación inicial de los cálculos de niveles internos de los átomos de cobre, se compararon átomos profundos en modelos de cristales de cobre metálico, óxido de cobre (I) y óxido de cobre (II). Para estos se han obtenido (empleando el método descrito en la sección 3.4.3 del capítulo 3) los siguientes valores de CLS para el nivel 2p: Cu(II) 0,0 eV (referencia), Cu(0) 1,0 eV, Cu(I) 1,7 eV. Considerando que un electrón en el nivel 2p de Cu(II) tiene una energía de enlace de 934,0 eV, significa que en el nivel 2p del cobre metálico tendría una energía de enlace de 933,0 eV y en el de cobre (I) 932,3 eV. Valores que están en torno a los experimentales: el Cu^{2+} tiene energía de enlace 1,0 eV mayor que el Cu^0 , y éste 0,7 eV mayor que el Cu^+ [20].

A continuación, como referencia, se creó una vacante de oxígeno en un cristal de CuO obteniendo un átomo de cobre (Cu^+) con un CLS de 3,2 eV y otros tres ($\text{Cu}^{1+\delta+}$) con 1,1; 0,7 y 0,4 eV. Que implican, 930,8; 932,9; 933,3 y 933,6 eV, respectivamente, si se asigna 934,0 al Cu(II) . Es decir, el

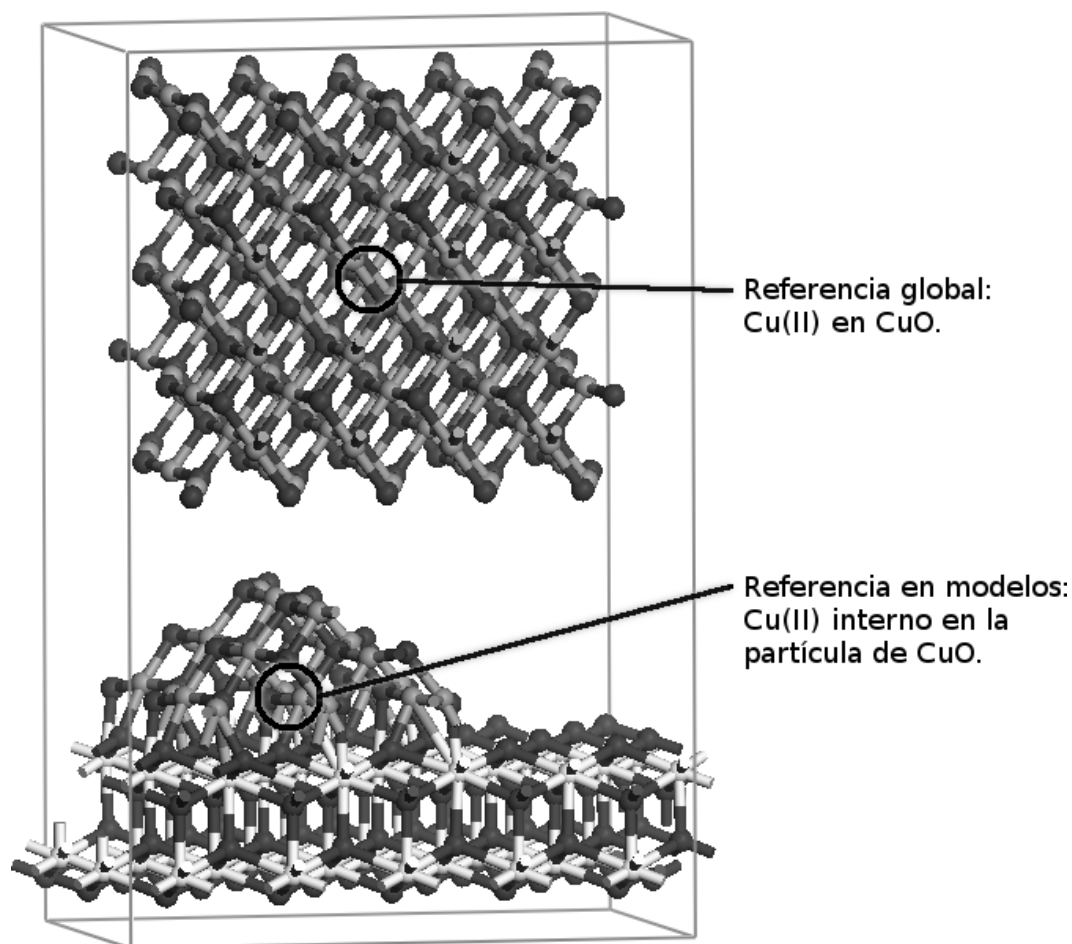


Figura 5.13: Modelo para el cálculo de desplazamientos en los niveles internos entre un cristal de CuO y la partícula de CuO sobre la superficie (001) del óxido de cerio. Posteriormente, los desplazamientos de los átomos de cobre en distintas partículas (con el modelo 2P) se evalúan respecto a los átomos indicados aquí: los Cu(II) más internos.

cobre (I) dentro de una estructura de CuO tiene una energía de enlace más baja que dentro de Cu_2O ; como Lenglet y otros autores han establecido [21], la energía de enlace de los electrones del cobre es función del estado de oxidación del mismo y de la estructura de oxígenos a su alrededor (al pasar del Cu_2O al CuO con una vacante, el Cu^+ pasa de una coordinación 2 a una coordinación 3 y la energía de enlace de sus electrones disminuye).

Cuando estos átomos de CuO (profundos en la estructura del cristal) se comparan con los átomos de cobre en el centro de la partícula triangular de los modelos de los catalizadores (figura 5.13) se obtiene un desplazamiento de 0,1 y 0,2 eV para los situados sobre las superficies (111) y (001), respectivamente.

Sobre la doble celda mencionada (2P) se evaluaron los cambios en los niveles internos que se producen al reducir el sistema en maneras que puedan representar lo que sucede durante los tratamientos experimentales (los resultados numéricos se encuentran recogidos en la tabla D.17 del apéndice D). Todos los desplazamientos mencionados en adelante se consideran respecto a los átomos de Cu(II) más internos de las partículas de CuO en estos modelos (que están, como se ha mencionado arriba, situados a un mínimo de 0,1 y 0,2 eV respecto al cristal de CuO). Globalmente, se encuentra en los cálculos que el nivel 2p de todos los átomos de cobre, tanto sobre la superficie (111) como sobre la superficie (001), distan entre sí menos de 0,5 eV; que corresponde con una energía de enlace de

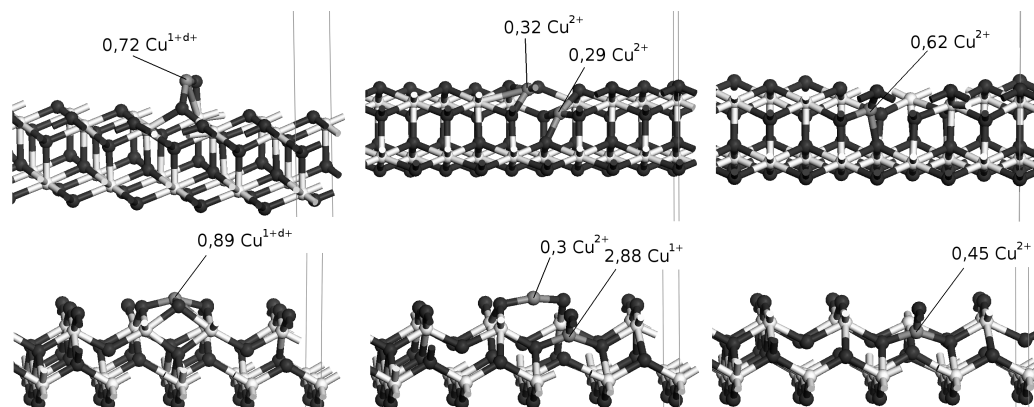


Figura 5.14: Modelos de átomos de cobre aislados sobre la superficie de CeO_2 (001). Izquierda: microclúster de CuO . Centro: Cu_2^{4+} sustituyendo a Ce^{4+} . Derecha: Cu^{2+} sustituyendo a CeO^{2+} .

alrededor de 933,9-933,5 eV. Cuando se crea una vacante de oxígeno sobre la partícula de óxido de cobre (pero, en la interfaz con el óxido de cerio) entonces se generan un Cu^+ y uno o dos $\text{Cu}^{1+\delta+}$ con desplazamientos de 3,2 y 0,5 eV en el modelo (001) y 3,4 y 1,0 eV en el modelo (111): energías de enlace de 930,8 y 933,5 en (001) y 930,6 y 933,0 en (111). En el caso en el que la vacante se cree más lejos de la interfaz el desplazamiento del Cu^+ es menor: 2,8 eV. Independientemente de la posición en la que se creó la vacante, algunos átomos de Cu^{2+} en los modelos de la superficie (001) adquiere un desplazamiento ligeramente negativo (de 0,0 a -0,2 eV; quedando con una energía de enlace mayor). En los casos en los que un átomo de cerio absorbe cierta cantidad de densidad de carga, volviéndose Ce^{3+} , no más de un átomo de cobre se presenta como $\text{Cu}^{1+\delta+}$.

Al comparar las partículas de CuO y Cu_2O sobre CeO_2 , se obtienen desplazamientos de los átomos de la segunda de 2,2-2,6 eV en el modelo (001) y 2,3-3,1 eV en el (111); que implica una energía de enlace de 934,8-931,4 y 931,7-930,9 eV, respectivamente. En los que los valores más bajos de energía de enlace corresponden a átomos de cobre en la interfaz. Como tras la relajación del modelo de Cu_2O sobre la superficie (001) los átomos de cobre en la interfaz con el soporte transfieren un electrón a los átomos de cerio (ver sección 5.3.4), en este modelo no se obtienen valores de energía de enlace por debajo de 931 eV.

Finalmente, para evaluar la posibilidad de que las señales de cobre 2p en XPS a 930 eV correspondan con átomos de cobre (II) aislado (tal y como menciona Liu [22]), se han evaluado los desplazamientos de este nivel en tres modelos diferentes sobre superficies de óxido de cerio: una molécula de CuO , una pareja de átomos de cobre sustituyendo un átomo de cerio, un átomo de cobre sustituyendo uno de cerio y otro de oxígeno (figura 5.14). En este último caso el cobre muestra un desplazamiento máximo de 0,62 y 0,45 eV (para las superficies (111) y (001), respectivamente); pero, en el primer caso, el átomo de cobre se reduce parcialmente dando como consecuencia un desplazamiento de 0,72 y 0,89 eV. La relajación del modelo en el cuál dos átomos de cobre sustituyen a un átomo de cerio puede evolucionar de dos maneras diferentes: sobre la superficie (111) ambos átomos quedan próximos entre sí y mantienen su estado de oxidación (Cu^{2+}) dando desplazamientos de 0,29 y 0,32; sin embargo, sobre la superficie (001) uno de ellos se desplaza a la superficie transfiriendo un electrón al soporte (quedando como Cu^+) y quedando con un desplazamiento del nivel 2p de 2,88 eV. Lo que implica que, en cualquier caso, la señal próxima a 930 eV del espectro XPS es debida a átomos de cobre (I) en entornos químicos determinados (diferentes al cristal de Cu_2O) y, en ningún caso, a átomos de cobre (II).

ÁTOMOS DE CERIO

Diversos cálculos sobre los modelos del presente trabajo (cuyos resultados están recogidos en la tabla D.16 del apéndice D) han mostrado que, para el cálculo de desplazamientos de los niveles internos de los átomos de cerio no basta el método del estado inicial y es preciso emplear el método del estado de transición (así como los modelos con mayor grosor de lámina: 4L). Estos cálculos de estado inicial indican que las diferencias entre los niveles 3d de los átomos de cerio (III) y de cerio (IV) son mucho mayores que las experimentales (que se sitúa próximo al electronvoltio [20]). Así, para el modelo en el que la partícula de óxido de cobre tiene una vacante de oxígeno en la interfaz con la superficie (002), el átomo de cerio (III) del soporte muestra un desplazamiento de 6,5 eV; en los modelos de Cu_2O sobre la misma superficie se obtienen desplazamientos de los niveles internos de los átomos de cerio (III) de entre 6,3 y 6,6 eV; y en el modelo de Cu_2O sobre la superficie (111), el átomo de cerio (III) presente muestra un desplazamiento de 6,7 eV. Sin embargo, emplear la aproximación del estado de transición conduce a 1,2 y 1,5 eV para las superficies (111) y (001), valores más próximos a los esperados y a los obtenidos en los experimentos XPS. En estos experimentos también la diferencia entre el primer pico 3d de Ce(III) y el primer pico de Ce(IV) es mayor en Cu-NC: 1,8 eV frente a los 0,65 eV de Cu-NS (datos a 180 °C, ver tabla B.4).

La interacción con el óxido de cobre es diferente para cada superficie: mientras que la partícula de CuO provoca un ligero incremento de los niveles internos de los átomos de cerio bajo ella en la superficie (111), provoca una pequeña disminución en los de la superficie (001). Además, cuando la creación de una vacante de oxígeno en la partícula de CuO no influye en los niveles internos de los átomos de cerio de la superficie (111); en los de la (001) se produce un decaimiento significativo (aumento de la energía de enlace correspondiente) en todos los átomos próximos a la partícula.

Cuando se comparan los niveles internos de Ce(III) y Ce(IV) empleando para ello modelos en los que hay dos partículas de Cu_xO diferentes (CuO, CuO con vacante o Cu_2O) se obtienen desplazamientos entre el Ce(III) subsuperficial y el Ce(IV) profundo de 1,2 y 1,5 para las superficies (111) y (001), respectivamente. Aunque los valores son ligeramente mayores que los obtenidos experimentalmente, se alcanzan valores cualitativamente correctos entre modelos.

ÁTOMOS DE OXÍGENO

Dada la gran cantidad de átomos de oxígeno en los modelos estudiados se expone a continuación una muy breve descripción cualitativa de los cambios experimentados por los niveles 2p de los mismos en diversas situaciones. Sin embargo, en la tabla D.18 del apéndice D puede encontrarse una relación completa de los valores de distintos desplazamientos del nivel 2p de los átomos de oxígeno en cada uno de los modelos estudiados (los desplazamientos de los átomos de oxígeno en CO y CO_2 adsorbidos se encuentran en la tabla D.19, junto con los de los átomos de carbono).

Considerando la generación de las superficies, los niveles internos de los átomos de oxígeno en la (111) no varían, mientras que los de los átomos de la (001) se desplazan 0,6 eV respecto a los de los átomos más profundos. Hecho que se corresponde con las señales O(1s) de los soportes, en los que para NS se obtiene una señal ancha (sin diferencia entre oxígenos superficiales y oxígenos profundos) pero para NC se obtiene una señal con un hombro.

La diferencia entre superficies se incrementa con la interacción con la partícula Cu_xO , pues ésta provoca cambios más significativos en los niveles internos de los átomos de oxígeno del modelo (001). Al interaccionar con CuO incrementan mientras que disminuyen cuando al crear una vacante de oxígeno se reduce un átomo de cerio; por contra en el modelo (111) apenas hay cambios. La variación en la (001) es tal que algunos átomos de oxígeno cercanos al cerio (III) adquieren un nivel interno próximo al del CO (que implica una mayor energía de enlace como resultado de la mayor densidad electrónica

en torno a este átomo de cerio).

En cuanto a los electrones del óxido de cobre, el estado inicial es similar en ambos modelos pero el efecto producido al crear una vacante de oxígeno es mayor en sobre la superficie (001). En ésta el modelo empelado deja un átomo de oxígeno totalmente diferente a los demás, al estar próximo a la vacante y ligado a los dos átomos $\text{Cu}^{1+\delta+}$; en cambio, en el modelo (111) existen tres átomos $\text{Cu}^{1+\delta+}$, lo que facilita que todos los átomos de oxígeno de la partícula estén cerca de, al menos, uno de ellos (igualándose así las variaciones en los niveles internos).

ÁTOMOS DE CARBONO

Los cálculos de niveles internos para CO y CO_2 adsorbidos sobre los modelos con vacantes de oxígeno en la partícula de Cu_xO (cuyos resultados están recogidos en la tabla D.19 del apéndice D), determinan una progresión correcta aunque los valores no corresponden exactamente con los experimentales. El carbono en CO gas (no absorbido) tiene el nivel interno más alto (que corresponde con una menor energía de enlace), en CO y CO_2 adsorbidos muestra un desplazamiento de -0,4 a -0,7 eV para el primero y de -1,7 a -2,7 eV para el segundo. Lo que indica que la señal principal de C(1s) estaría compuesta por estas tres especies.

5.7. Simulación de espectros XANES

Los espectros teóricos obtenidos (figura 5.15) están desplazados en torno a 3,6 eV respecto a los espectros experimentales, estando el pico principal del borde L_3 en 935,4 eV. Éste tiene una alta intensidad para el cobre (II) y una intensidad media para el cobre (I). Para el cobre (0), el primer pico está situado 1,1 eV por encima de éste y tiene la mitad de intensidad que el de cobre (I). El espectro del cobre (I) muestra a 2,0-2,5 eV por encima del primer pico un hombro con la mitad de intensidad de éste. Y el de cobre (II) un pico secundario de baja intensidad a 4,0 eV del primero (con un hombro a 2 eV).

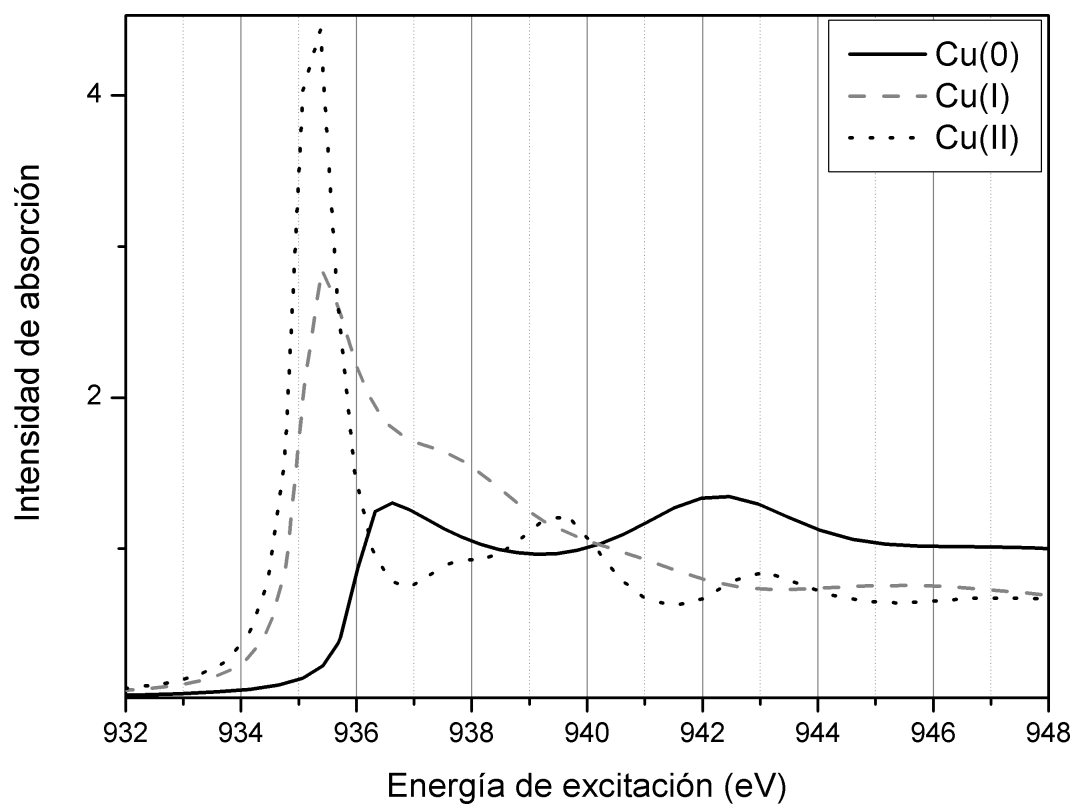


Figura 5.15: Espectros XANES simulados del borde L_3 del cobre en cobre metálico (línea negro), Cu_2O (línea gris discontinua) y CuO (línea negra punteada).

Referencias

- [1] C. Gionco, M. C. Paganini, S. Agnoli, A. E. Reeder, y E. Giamello. *Structural and spectroscopic characterization of CeO_2 - TiO_2 mixed oxides*. Journal of Materials Chemistry A, 1:10918–10926, 2013.
- [2] G. Brauer y K. A. Gingerich. *Über die oxyde des cers—V: Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an ceroxiden*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 16(1–2):87 – 99, 1960.
- [3] Z. Yang, X. Yu, Z. Lu, S. Li, y K. Hermansson. *Oxygen vacancy pairs on $CeO_2(110)$: A DFT+U study*. Physics Letters A, 373(31):2786 – 2792, 2009.
- [4] M. Nolan, S. Grigoleit, D. C. Sayle, S. C. Parker, y G. W. Watson. *Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria*. Surface Science, 576(1–3):217 – 229, 2005.
- [5] J. C. Conesa. *Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide*. Surface Science, 339(3):337–352, 1995.
- [6] T. X. T. Sayle, S. C. Parker, y C. R. A. Catlow. *The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide*. Surface Science, 316(3):329 – 336, 1994.
- [7] S. Vyas, R. W. Grimes, D. H. Gay, y A. L. Rohl. *Structure, stability and morphology of stoichiometric ceria crystallites*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 94:427–434, 1998.
- [8] N. V. Skorodumova, M. Baudin, y K. Hermansson. *Surface properties of CeO_2 from first principles*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 69(7):754011–754018, 2004.
- [9] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, y B. I. Lundqvist. *Electronic, bonding and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from first principles*. Physical Review B, 64:115108, Aug 2001.
- [10] S. Gennard, F. Cora, C. Richard, y A. Catlow. *Comparison of the Bulk and Surface Properties of Ceria and Zirconia by ab Initio Investigations*. Journal of Physical Chemistry B, 103(46):10158–10170, 1999.
- [11] B. Roden, E. Braun, y A. Freimuth. *On the antiferromagnetism of CuO at 230K and its relevance for high T_C superconductivity*. Solid State Communications, 64(7):1051–1052, 1987.
- [12] H.-M. Xiao, L.-P. Zhu, X.-M. Liu, y S.-Y. Fu. *Anomalous ferromagnetic behavior of CuO nanorods synthesized via hydrothermal method*. Solid State Communications, 141(8):431 – 435, 2007.

- [13] M. Vila, C. Díaz-Guerra, y J. Piqueras. *Optical and magnetic properties of CuO nanowires grown by thermal oxidation*. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(13), 2010.
- [14] J. Hu, D. Li, J. G. Lu, y R. Wu. *Effects on electronic properties of molecule adsorption on CuO surfaces and nanowires*. Journal of Physical Chemistry C, 114(40):17120–17126, 2010.
- [15] M. Baudin, M. Wójcik, y K. Hermansson. *Dynamics, structure and energetics of the (111), (011) and (001) surfaces of ceria*. Surface Science, 468(1-3):51–61, 2000.
- [16] M. Nolan, S. C. Parker, y G. W. Watson. *The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria*. Surface Science, 595(1-3):223 – 232, 2005.
- [17] H. Nörenberg y H. J. Harding. *The surface structure of CeO₂ (001) single crystals studied by elevated temperature STM*. Surface Science, 477:17–24, 2001.
- [18] C. Muggelberg, M. R. C. G. A. D. Briggs, y D. T. Goddard. *An STM study of the UO₂ (001) surface*. Applied Surface Science, 142:124–128, 1999.
- [19] U. M. Bhatta, I. M. Ross, T. X. T. Sayle, D. C. Sayle, S. C. Parker, D. Reid, S. Seal, A. Kumar, y G. Möbus. *Cationic Surface Reconstructions on Cerium Oxide Nanocrystals: An Aberration-Corrected HRTEM Study*. ACS Nano, 6(1):421–430, 2012.
- [20] Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, y Cedric J. Powell. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, SRD 20 v.4.1*. <http://srdata.nist.gov/xps/>, 2012.
- [21] M. Lenglet, P. Foulatier, J. Düeb, y J. Arsène. *Caractérisation de la liaison Cu-O dans les oxydes mixtes CuMM'O₄ (M = Fe, Cr; M' = Al, Ga, Mn). Corrélation avec l'effet Jahn-Teller*. Physica Status Solidi (A), 94(2):461–466, 1986.
- [22] W. Liu y M. Flytzanistephanopoulos. *Total Oxidation of Carbon-Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: II. Catalyst Characterization and Reaction-Kinetics*. Journal of Catalysis, 153(2):317 – 332, 1995.

6.1. Soportes

Las imágenes HREM tomadas de los cada uno de los soportes indican que las características de los mismos (forma y tamaño de partícula) son las que cabe esperar de las publicaciones en la que se presentaron las síntesis correspondientes. Mientras que el procedimiento de emplear microemulsiones inversas conduce a la creación de partículas pequeñas con una gran área superficial que exponen fundamentalmente las caras más estables del óxido de cerio, (111), el método hidrotermal favorece el crecimiento de las partículas, reduciendo el área específica, y exponiendo, además, caras de menor estabilidad. Trabajos anteriores del mismo laboratorio han permitido conocer el efecto de la temperatura, la agitación y la calcinación en la morfología de las nanopartículas de óxido de cerio obtenidas mediante síntesis hidrotermal¹. En general, a mayor tiempo y mayor temperatura se favorece el crecimiento de nanocubos, mientras que la agitación conduce a la formación de nanoesferas. Estos resultados se explican al conocerse las estabildades relativas de las caras que expone cada una de las estructuras: las caras termodinámicamente más inestables, (001), son favorecidas a alta temperatura y para largos periodos de crecimiento, caras de mayor estabilidad crecen a temperaturas medias, (110), y sólo a baja temperatura o bajo agitación a alta y media temperatura (que provoca el movimiento continuo de los precursores y la ruptura de las caras menos favorables) se forman las caras más estables termodinámicamente, (111). En todos los casos se consigue óxido de cerio (IV), totalmente oxidado, tras la calcinación.

El estudio teórico de las superficies (111) y (001) del óxido de cerio permite hallar algunas diferencias cruciales entre ambas que, posteriormente (tras la adición de cobre), determinarán su comportamiento. La superficie (111) mantiene una estructura muy similar a la del cristal de óxido de cerio (IV), en lo referente a posiciones relativas, distancias y ángulos. El único dato destacable es una consecuencia directa de la creación de la superficie: al no tener más capas de material sobre ellos, los átomos de cerio en la subsuperficie tienen un menor índice de coordinación que en el cristal (siete en lugar de ocho). Igualmente los átomos de oxígeno en la superficie tienen un índice de coordinación de tres en lugar de cuatro. En cambio, la superficie (001) varía notablemente respecto al cristal de óxido de cerio: los átomos en la superficie varían sus posiciones relativas pero también se rompe la simetría de algunos de ellos. Si, por ejemplo, se toman los modelos de lámina con diez unidades de CeO_2 se tiene que la distancia entre la capa de oxígenos terminales y la capa de átomos de cerio inmediatamente inferior, respecto a las distancias entre átomos equivalentes del cristal, disminuye en 0,005 Å en la superficie (111) mientras que disminuye en 0,330 Å en la (001); y los enlaces entre unos átomos y otros disminuyen en 0,002 y 0,175 Å, respectivamente. Sin embargo, el grosor de la lámina en la superficie (111) se expande un 0,32 % mientras que en la (001) se contrae un 1,86 %. Mientras que al exponer a vacío la cara (111) se expande ligeramente, dada la posibilidad que tienen los átomos superficiales a alejarse del resto, la (001) se contrae (y en mayor medida) debido a la presencia de posiciones vacantes (dada la forzosa eliminación de átomos de oxígeno que compensa el momento dipolar que tendría la cara expuesta) y al menor índice de coordinación que implica para los átomos, que favorece la aproximación. Además, dicha eliminación de átomos de oxígeno en la superficie conduce a una bajada del índice de coordinación de los átomos de cerio en la subsuperficie a seis. Hecho que, por un lado, explica la baja estabilidad termodinámica de esta cara con respecto a otras y, por otro, permite suponer que esta cara mostrará un mayor grado de actividad química, al ser una superficie deficitaria en átomos de oxígeno. En este sentido el análisis de Bader (tabla 5.1) da una idea de la situación en las superficies: la superficie (001) posee átomos de cerio con mayor densidad de carga electrónica (al tener un índice de coordinación menor), circunstancias que favorecen la mayor reactividad mostrada por esta superficie.

¹El cuál condujo a la optimización del procedimiento de síntesis de los soportes del presente trabajo.

Directamente relacionado con lo anterior está el espectro XPS de la región de oxígeno 1s de los soportes. Mientras que en NR y NS aparece una señal ancha y asimétrica en NC aparece claramente una señal principal con un hombro adyacente destacable. La diferencia de energía entre los niveles internos de los átomos más superficiales y de los átomos más profundos es mayor en NC, lo cuál conduce a una mayor separación entre las señales XPS. Este hecho puede comprobarse con los cálculos teóricos, ya que el desplazamiento entre los mismos es 0,5 eV en NS, pero alcanza 0,7 eV en NC (siendo los superficiales los de menor energía de enlace). En la superficie los electrones de los átomos de oxígeno pueden abarcar una región más amplia en torno a los átomos y, además, los átomos de cerio, con una menor coordinación, atraen más fuertemente a los electrones; estas dos circunstancias provocan la disminución de la energía de enlace de los electrones en los átomos de oxígeno superficiales. Como en NC tanto la separación entre átomos de oxígeno como la insaturación de átomos de cerio es mayor, la energía de enlace de los electrones internos de los átomos de oxígeno es aún menor y será mayor su reactividad química. Cabe señalar que la XPS es una técnica superficial y, por tanto, la importancia de los átomos superficiales es mayor que su proporción (no pudiendo relacionarse directamente las áreas de cada señal con la cantidad de átomos en la superficie respecto a los internos).

Los análisis tras los tratamientos con CO indican que la morfología exhibida por cada soporte afecta a su reducibilidad. Siendo el soporte de NC el que se reduce más fácilmente, como se observa al comparar los espectros XPS de la región de cerio en los soportes (figura 4.12) la señal en torno a 885 eV debida a Ce^{3+} es mayor en NC que en NR (y NS).

Como se mencionó en la introducción, los soportes con un área específica mayor permiten una mayor dispersión del cobre que conduce a mayores actividades en la oxidación de CO (pues, se supone, tiene lugar en la interfaz entre partículas y soporte). Por ello, es esperable que sea el soporte de NS el que conduzca a un catalizador de mayor actividad. Por otra parte, la pérdida de actividad puede venir (en el proceso estudiado) por la adsorción de los productos producidos: CO_2 y H_2O . Los espectros DRIFTS (figura 4.23) sirven como indicativo de la capacidad de adsorción de estas especies (como carbonatos e hidroxilos, respectivamente) y muestran que el soporte de NS adsorbe gran cantidad de ellos mientras que el soporte de NR adsorbe principalmente carbonatos (en proporción parecida aún teniendo una superficie de algo más de la mitad) y que el soporte de NC adsorbe ambos tipos de especies pero en menor proporción. Así, parece que la actividad decaerá rápidamente con el catalizador soportado sobre NS y más lentamente en los otros dos.

6.2. Catalizadores

6.2.1. Estructura

No se ha detectado en ningún caso que la adición de cobre induzca cambios en la estructura de los soportes: ni los tamaños ni las geometrías son modificados (las imágenes HRTEM de los catalizadores son prácticamente idénticas a las de los soportes correspondientes). En los tres casos se ha encontrado (en los estudios XPS, sección 4.1.4, y EPR, sección 4.7) que el cobre forma entidades de óxido de cobre (Cu_xO) que tienen un tamaño suficientemente pequeño como para no ser detectado mediante XRD. Pero a la vez, suficientemente grande como para provocar la anulación de gran parte del espín de los átomos de cobre al estar estos ordenados antiferromagnéticamente (igual que ocurre en el cristal de CuO), como se observa en los espectros de EPR. Por otra parte, en los experimentos XPS *in situ* se detecta una menor proporción de cobre (respecto al total $\text{Cu}+\text{Ce}$) en la muestra Cu-NC que en la Cu-NS, apuntando también a un mayor tamaño de partícula de Cu_xO de mayor tamaño sobre el soporte de NC (que, por ser XPS una técnica superficial, provoca la no detección de una mayor parte de cobre).

En la sección anterior se ha mencionado que es razonable que el soporte de NS disperse más el cobre que el soporte de NC, lo cuál ocurre en los catalizadores estudiados. Sin embargo, este hecho se debe exclusivamente a la mayor área expuesta por el primero; si se considera la densidad de cobre en la superficie, la dispersión es mayor sobre el segundo. A esta conclusión sólo puede llegarse comparando el catalizador Cu-NC con otro soportado sobre NS: 5Cu-NS, el cuál tiene mayor cantidad de cobre (5 %). En éste se encuentran picos de difracción correspondientes al óxido de cobre (CuO) a pesar de tener menor densidad superficial de cobre ($0,00051 \text{ g/m}^2$ en Cu-NC y $0,00039 \text{ g/m}^2$ en 5Cu-NS, despreciando incorporaciones a la red fluorita que, en cualquier caso, disminuirían la proporción de cobre sobre NS). El soporte de NC provoca, por tanto, una mayor dispersión del cobre sobre su superficie; consecuencia, probablemente, de una mayor interacción entre óxidos con dicho soporte, tal y como se prevé del análisis de los mismos. Los resultados sobre los catalizadores 0.59Cu-NR y 0.16Cu-NC (con una densidad superficial de cobre muy próxima a la de Cu-NS) indican que las diferencias entre catalizadores se deben fundamentalmente al soporte, y no a la densidad de cobre (que también tiene, por supuesto, su papel). El hecho de que no se detecten las partículas de CuO en Cu-NC mediante XRD también podría deberse a una configuración amorfa de las partículas las mismas; sin embargo, de ser así, se detectaría una mayor cantidad de cobre en los espectros de EPR (al no producirse, en ese caso, la ordenación antiferromagnética que lleva a especies no detectables).

La interacción entre los óxidos de cobre y cerio provoca el conocido efecto sinérgico [1–5] que causa la disminución de las temperaturas de los picos de reducción de ambos (en el caso del CeO_2 únicamente disminuye la temperatura de reducción del pico correspondiente a la superficie [4]). Este efecto sobre el óxido de cerio es mayor en Cu-NC (figura 4.8), pues muestra la menor temperatura de reducción (de la superficie) de los tres catalizadores; siendo Cu-NS el que experimenta una menor disminución. Por otra parte, el efecto sobre las partículas de óxido de cobre dependerá del grado de dispersión de las mismas sobre los soportes: a menor tamaño, menor temperatura de reducción. Así, la posición de las dos señales debidas al óxido de cobre indicará el tamaño medio de las partículas y el área de las mismas indicará la proporción de partículas con ese tamaño. Suponiendo tres picos de reducción de cobre, con señales en torno a 190, 205 y 220 °C, correspondientes a tres tamaños de partícula (pequeño, mediano, grande y respectivamente) se obtendría que el 59 % de las partículas sobre NR tendrían un tamaño medio, siendo el resto pequeñas; que sobre NS el 58 % serían grandes y el 13 % pequeñas (y el 30 % sería Cu^{2+} dentro del CeO_2); y que sobre NC el 76 % serían grandes y el resto pequeñas. Estos porcentajes de cobre formando partículas pequeñas no difieren mucho de la cantidad de cobre detectada en los experimentos EPR (alrededor de un 24 % del total para Cu-NS y Cu-NR), que serían partículas en las que no se anula el espín por no tener un tamaño suficientemente grande. En el caso de Cu-NS la parte detectada en EPR incluiría, al menos, una parte de los átomos de cobre incorporados a la estructura del óxido de cerio (13 % de partículas pequeñas asignadas en TPR más 11 % de átomos aislados); pero en el caso de Cu-NR el porcentaje asignable a partículas pequeñas (41 %) es mayor que el detectado en EPR lo que, de alguna manera, podría indicar que los átomos de cobre en las partículas sobre el soporte de NR se encuentran mejor ordenados. Los cambios que tienen lugar al considerar los soportes con menor cantidad de cobre (0.59Cu-NR, 0.16Cu-NC) indican que, al aumentar la proporción de cobre sobre ambos soportes disminuye la cantidad de hidrógeno que se consume para reducir átomos de cerio. Es razonable que la mayor cantidad de cobre añadida ocupe un mayor área del soporte y, por tanto, no permita que el hidrógeno entre en contacto con el óxido de cerio; impidiendo, así, su reducción. Sin embargo, al aumentar la carga de cobre disminuyen las temperaturas de reducción (tanto de cobre como de cerio) debido a que la magnitud de la interacción entre óxidos depende de la proporción de cobre respecto a cerio (y que, como se mencionó en la introducción, sección 1.3.2, es óptimo para una proporción de cobre del 1 al 20 %).

También en los resultados de la modelización se encuentra una mayor interacción entre óxidos en

Cu-NC: aún cuando los modelos de la superficie (111) tienen una energía absoluta más baja (con o sin partículas CuO o Cu₂O), la diferencia en energía de los modelos con una partícula respecto a los modelos de la lámina sin partícula es mayor para la superficie (001), lo que indica que se produce una mayor estabilización de las partículas (Cu_xO) sobre la superficie (001). Como ya se ha señalado, la falta de átomos de oxígeno en la superficie (001) del óxido de cerio causa una mayor interacción con el óxido de cobre, provocando una mayor dispersión de las partículas para una misma concentración superficial de cobre y una mayor estabilización del sistema. Una consecuencia secundaria de esto es la geometría final que adoptan las partículas de óxido de cobre sobre cada superficie: sobre la (111) la estructura geométrica de la partícula de óxido de cobre permanece próximo al cristal del mismo, sin apenas variación, como si hubiese sido dejado sobre el óxido de cerio; sin embargo, sobre la (001) el óxido de cobre sufre una transformación importante de su estructura nativa, a la vez que se adentra en el soporte (hecho favorecido por la falta de átomos de oxígeno en la superficie del mismo). Lo cual no es un indicativo de la incorporación de átomos de cobre aislados en la red fluorita ya que, el efecto mencionado se produce en toda la interfaz difuminando los límites entre óxidos. Aunque es más drástica en el de la (001), en ambos modelos tiene lugar la elongación de las distancias cobre-cobre en la superficie que se une al óxido de cerio.

Las distancias de enlace cobre-cobre en los modelos junto con los espectros auger de cobre de los catalizadores pueden dar, también, una idea de la cantidad de átomos de cobre en la interfaz con el óxido de cerio y de la magnitud de la interacción entre óxidos. Uno de los efectos que contribuye a la energía cinética de los electrones auger emitidos es la distancia entre átomos del mismo tipo: a menor distancia cobre-cobre, mayor es la estabilización del hueco creado en el proceso XPS y, por ello, mayor es la energía cinética del electrón auger emitido. Este efecto puede observarse al representar las menores distancias cobre-cobre en distintos compuestos frente al máximo de la señal auger L₃M₄₅M₄₅ que provocan (figura 6.1); aunque no es el único parámetro que determina la energía cinética existe una clara tendencia (de menor importancia en estados metálicos). El aumento de la interacción entre óxidos se pone de manifiesto en la mayor modificación de las distancias cobre-cobre de los átomos en la interfaz con el óxido de cerio encontrada en los cálculos (mayor en Cu-NC). Y estas mayores distancias provocan señales auger a baja energía cinética pero diferentes en cada catalizador (913 eV en Cu-NS y 911 eV en Cu-NC) a pesar de que la señal principal es muy parecida en ambos (916 eV). La deconvolución de la señal indica que los picos a menor energía representan en torno al 40 % en Cu-NS y menos del 15 % en Cu-NC. Lo que, de nuevo, indica una mayor proporción de átomos en la interfaz con NS y, por tanto, un menor tamaño de las partículas de Cu_xO.

La mencionada incorporación de cobre en la estructura fluorita, obtenida por comparación entre los espectros Raman de los soportes y los de los catalizadores (figura 4.4), tiene lugar en mayor proporción en la estructura del soporte de NS y, en menor medida en el de NR. Lo que viene indicado por la desviación a menor frecuencia y la mayor anchura de la señal F_{2g} de cerio en el espectro Raman de Cu-NS y la banda ancha entre 500 y 600 cm⁻¹ que surge debido a la incorporación y que aparece con mayor intensidad en el espectro de Cu-NS. Por otra parte, en esta misma muestra, se detecta un aumento del área de la señal de Cu(2p) en el espectro XPS bajo flujo de CO a alta temperatura (figura B.6, del apéndice B), provocado por la salida del cobre incorporado previamente a la estructura fluorita. Claramente es un efecto que viene condicionado por la cara expuesta y favorecido en la superficie (111) respecto a las otras. La incorporación de cobre lleva asociada la formación de vacantes de oxígeno y la energía requerida para generar una vacante de oxígeno es cuatro veces mayor en las superficies (001) y (110) que en la (111) [23]. Esto, a pesar de que la mayor dispersión del cobre podría facilitar una mayor incorporación sobre las caras (001), explica que el efecto sea mínimo excepto en NS. Adicionalmente, los cálculos teóricos de las tres situaciones estudiadas en las que se sitúan átomos de cobre más o menos aislados sobre el óxido de cerio (microclúster de Cu₁O₁, sustitución de CeO₂²⁺ por Cu²⁺, sustitución

de Ce^{4+} por Cu_2^{4+}) indican que los procesos son energéticamente desfavorables; aunque 4-5 eV menos sobre la superficie (111) del óxido de cerio. Hecho que también justifica la mayor incorporación de cobre sobre el soporte de nanoesferas.

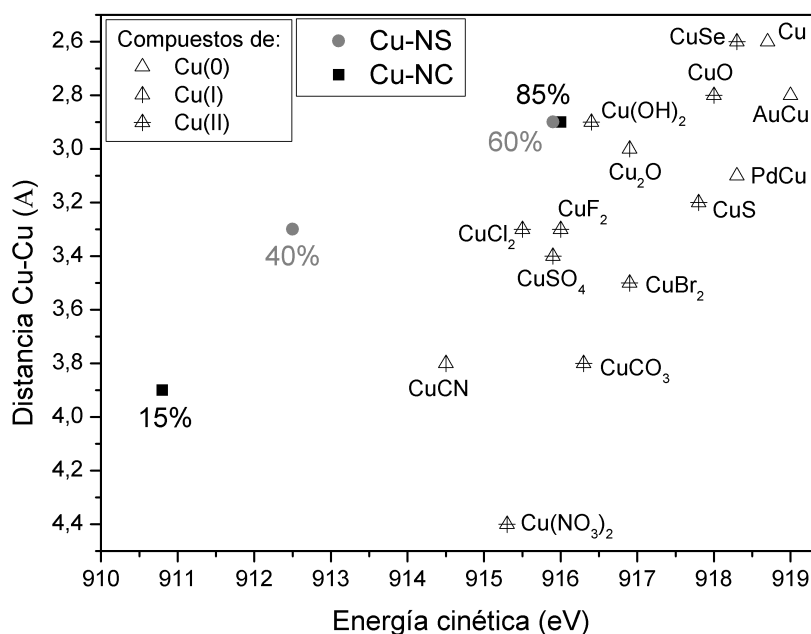


Figura 6.1: Distancias cobre-cobre frente a señal auger $\text{L}_{345}\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ de cobre. Negro: compuestos de referencia. Azul: Cu-NS. Rojo: Cu-NC. Se indican los porcentajes medios de las señales en los espectros de las muestras. Señales auger publicadas anteriormente [6–8]. Estructuras del presente (Cu, CuO, Cu_2O) y otros trabajos [9–22].

Con los datos obtenidos y el análisis mostrado, la estructura propuesta inicialmente para los catalizadores es la siguiente: el óxido de cobre se encuentra disperso sobre el óxido de cerio formando entidades pequeñas (indetectables mediante XRD, salvo para el catalizador 5 % Cu-NS). La principal diferencia entre catalizadores vendría dada por la forma en que cada superficie interacciona con las partículas de óxido de cobre. La mayor interacción con la cara (001), influenciada por la presencia de vacantes de oxígeno, induce una mayor dispersión de las partículas y un mayor grado de calado (no existe una frontera clara entre los átomos de la partícula y los átomos del soporte, sección 5.3.3); que conduce, a su vez, a una interfaz menos definida en la que no es posible distinguir dónde acaba un óxido y comienza el otro. La menor coordinación de los átomos de cerio en la superficie (001) favorece la mezcla de óxidos en la interfaz al provocar que los átomos de oxígeno de la partícula ocupen las posiciones vacantes en la superficie, que es la causa de la mayor transferencia electrónica entre cationes ($\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) bajo condiciones reductoras que conduce a la estructura descrita anteriormente por Hočevár [24] y Skårman [25] en la que en la interfaz de los óxidos conviven las parejas de especies $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Dicha estructura conlleva como consecuencia la mayor estabilización (en función de las condiciones) del Cu^+ frente a Cu^{2+} o Cu^0 ; como se discutirá más adelante. En la figura 6.2 se muestra una representación esquemática de la estructura inicial de cada catalizador sugerida a partir de los resultados conjuntos de las técnicas empleadas para el análisis de los mismos.

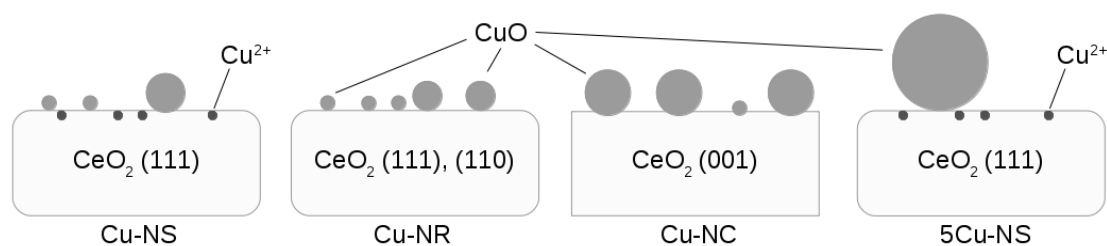


Figura 6.2: Estructura inicial propuesta para los catalizadores en base a la caracterización inicial (Raman, XRD, EPR, TPR, XPS) y las simulaciones teóricas. Por comparación se incluye 5Cu-NS (que tiene una concentración superficial de cobre sobre el CeO_2 semejante a la de la muestra Cu-NC), el aumento de cobre sobre el soporte de NS conduce al crecimiento de las partículas al no favorecerse su dispersión.

6.2.2. Propiedades redox

Los distintos experimentos realizados bajo CO e H_2 indican que el cobre no se comporta de igual manera en todas las muestras. La interacción entre óxidos modifica las propiedades redox, tanto del cobre como del cerio. Que los efectos sean mayores en Cu-NC apunta a una mayor interacción entre los óxidos en esta muestra (como se ha mencionado varias veces anteriormente). Tanto los resultados de los experimentos TPR (sección 4.1.6) como de los XPS (*ex situ*, sección 4.3) indican que el cobre de las muestras Cu-NR y Cu-NS tienen una mayor reducibilidad que en Cu-NC. Sin embargo, también muestran que la oxidabilidad de las partículas Cu_xO también es mayor en estos catalizadores (alcanzándose un mayor estado de oxidación tras poner las muestras en contacto con la mezcla CO/O_2 , figura 4.14). Lo que señala que el aumento de la interacción entre los óxidos de cobre y cerio no conduce a un aumento de la facilidad de reducción (como se suponía), sino a la estabilización del estado de oxidación intermedio de cobre.

Así, cuando la interacción es pequeña (Cu-NR, Cu-NS) el óxido de cerio facilita la reducción a cobre (I) y, ni frena la reducción a cobre metálico (observada en los experimentos XANES y en los XPS a 240-270 °C; y teniendo como consecuencia picos de reducción a baja temperatura en TPR, figura 4.8), ni impide la reoxidación del cobre (provocando cambios destacables en los diagramas de Wagner, de los XPS, al introducir oxígeno). Sin embargo, cuando la interacción es mayor (Cu-NC), el óxido de cerio estabiliza el cobre (I) facilitando la reducción con respecto a CuO puro (pero dificultándola respecto a los soportes con los que la interacción es menor) e impidiendo la reoxidación (al introducir oxígeno no se observan cambios significativos en los diagramas de Wagner). La estabilización de cobre (I) en Cu-NC también se deduce de los experimentos XANES bajo CO (figura 4.21), ya que el cobre en este catalizador permanece en todo el rango de temperaturas estudiado (90-280 °C) como Cu(II) ligeramente reducido mientras que en Cu-NS pasa de estar completamente oxidado a completamente reducido a Cu(0) . Una situación parecida tiene lugar en los experimentos XPS *ex situ* (figura 4.14) tras el tratamiento con la mezcla CO-PROX , en el que el Cu-NC termina en un estado de oxidación más alto que Cu-NS y Cu-NR. Con respecto al cerio, los espectros XPS (*ex situ*, figura 4.13) indican que el CO lo reduce parcialmente a Ce(III) en los tres catalizadores. Sin embargo, al añadir O_2 se recupera el estado aparentemente oxidado; aunque no puede asegurarse la presencia ni ausencia de Ce(III) . Lo mismo ocurre bajo H_2 o bajo la mezcla CO-PROX , en las que no parece haber una contribución importante de cerio reducido.

Por otra parte, también los cálculos teóricos apoyan la mayor dificultad de reducir el cobre en Cu-NC. Por un lado, la creación de vacantes de oxígeno (sección 5.4.1, tabla D.9) requiere más energía

en el caso de la superficie (001), por lo que se requerirá más temperatura para reducir las partículas de cobre sobre ésta (NC). Y por otro, la creación de vacantes en las partículas sobre esta superficie conduce a la transferencia de electrones desde átomos de cobre hacia átomos de cerio, lo que implica una mayor facilidad de reducción del cerio y una mayor dificultad de reducción de cobre. En perfecto acuerdo con los resultados de los TPR: en Cu-NC, respecto a Cu-NS, la superficie del óxido de cerio se reduce a menor temperatura pero se requiere más temperatura para reducir las partículas de cobre. Además, esta transferencia de electrones (por la mayor interacción entre óxidos) conduce a la existencia de cationes Ce^{3+} que impiden la reoxidación posterior de los átomos de cobre en presencia de oxígeno: $\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^+$.

6.2.3. Estado químico del cobre

ESTADO INICIAL

Inicialmente, tras el adecuado tratamiento bajo oxígeno (O_2 diluido a 200 °C durante dos horas) el cobre se encuentra, tanto en Cu-NC como en Cu-NS, como Cu(II) formando CuO. Los espectros de XPS no permiten encontrar diferencias significativas entre catalizadores; la representación de las señales en un diagrama de Wagner (figura 4.14) indica que las partículas están totalmente oxidadas y tienen un tamaño similar, pero ligeramente superior en Cu-NC (en el que el cobre en el mencionado diagrama se encuentra más próximo al óxido de cobre puro). Coincidiendo este, aparentemente, mayor tamaño de las partículas Cu_xO en Cu-NC con los resultados EPR (sección 4.1.5); en los que se detecta una menor cantidad de cobre debido al acoplamiento antiferromagnético de los átomos al aumentar el tamaño de partícula.

EFFECTO DE CO

Aparentemente, el CO reduce a menor temperatura el cobre en las partículas sobre NC (figura 4.14, punto 2). Sin embargo la mayor interacción con el soporte y el mayor tamaño de partícula impiden que la reducción sea completa: tanto la interfaz como el núcleo de las partículas queda en estados de oxidación más altos que en el caso de Cu-NS (figura 6.3).

La adsorción de CO está facilitada sobre la muestra Cu-NC, como viene indicado por la mayor intensidad de carbonilo de Cu(I) en los espectros DRIFTS (figura 4.24). La consecuencia es que el cobre sobre este soporte se reduce a menores temperaturas tanto en la superficie como en el interior de las partículas. Los experimentos XPS (que proporcionan información superficial) indican un mayor nivel de reducción del cobre en Cu-NC que en Cu-NR, como puede observarse en los diagramas de Wagner tanto *in situ* (figura 4.20) como *ex situ*. Por otra parte, los experimentos XANES (figura 4.21) con una mayor profundidad de registro, indican que el nivel de reducción del cobre en Cu-NC es mayor por debajo de 240 °C; temperatura a la que el cobre en este último catalizador es mayormente Cu(I).

Sin embargo, la mayor interacción con el soporte de NC (provocada por el hecho de que algunos átomos de oxígeno de las partículas de Cu_xO ocupen posiciones vacantes del soporte y la mayor proximidad entre los cationes de uno y otro elemento) facilita la transferencia de electrones entre los mismos. Conduciendo a la mencionada reacción: $\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$, que causa que los estados reducidos de cobre no dominen la interfaz. Como así indican la señal de Cu(I) en la interfaz en XPS (prácticamente ausente en Cu-NC), la señal de Cu(I)-CO en la interfaz en DRIFTS (menor en Cu-NC) y la modelización de los sistemas $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CeO}_2$ (en los que los iones más reducidos del cobre ocupan posiciones alejadas de la interfaz).

Tampoco (a temperaturas más altas) tiene lugar en Cu-NC la reducción completa a cobre (0),

cosa que sí ocurre en Cu-NS; como señalan los espectros XANES (figura 6.3) y el aumento de la intensidad de la señal Cu(2p) en XPS (figura B.6, apéndice B). Este hecho puede explicarse debido a los diferentes tamaños de partícula: al ser en Cu-NS más pequeños su reducción completa se vuelve más sencilla y rápida, mientras que en Cu-NC el mayor tamaño de partícula impide que se reduzcan los átomos más internos. Además, la baja interacción con el soporte de NS no favorece la captación de electrones por parte de los átomos de cerio, por lo que no se mantienen altos estado de oxidación de cobre.

EFEECTO DE O₂ JUNTO A CO

El oxígeno, añadido junto al CO, provoca la oxidación del cobre en ambos catalizadores (figura 4.13, cuarta fila). Sin embargo, el efecto de la oxidación es mayor en Cu-NS; como se observa al representar el diagrama de Wagner, el estado de oxidación en este catalizador es mucho mayor (figura 4.14, punto 3). Por un lado, el menor tamaño de partícula de Cu_xO en Cu-NS facilita la oxidación de las mismas. Por otro, la superficie (001) expuesta en NC, al tener una mayor proporción de posiciones de oxígeno vacante, adsorberá más favorablemente el oxígeno (impidiendo la reacción con las partículas de Cu_xO). De manera que, mientras que el soporte de NS permite que el estado de oxidación de los átomos de cobre varíe mucho en función de la atmósfera (más o menos oxidante o reductora), el soporte de NC mantiene a los átomos de cobre en estados de oxidación intermedios, más próximos a Cu(I).

EFEECTO DE H₂

El hidrógeno no provoca una reducción tan intensa del cobre de los catalizadores como el CO, pero también reduce en mayor proporción el cobre en Cu-NS (y Cu-NR) que en Cu-NC. La representación del diagrama de Wagner (figura 4.14, punto 5) de las señales de XPS indica que el estado respecto al estado inicial ha cambiado más en Cu-NC. Mientras que en Cu-NS únicamente se produce la reducción a Cu(I), en Cu-NC parece que se modifica el entorno de los átomos de cobre, pues tiene lugar un desplazamiento en el diagrama hacia arriba y hacia a la derecha. Que puede ser atribuido a la reconstrucción que sufren las partículas Cu_xO con mayor nivel de reducción sobre la superficie (001), como indican los cálculos teóricos (figura 5.9).

Al comparar los resultados (de XPS) tras el tratamiento con CO o con H₂ (figuras 4.13 y 4.14) puede concluirse que el efecto provocado en el catalizador Cu-NS es muy parecido en ambos casos: mismo nivel de reducción y sin modificación del entorno. Sin embargo, el efecto producido es diferente en Cu-NC. En éste, el CO actúa igual que en Cu-NS pero tras el tratamiento con H₂, aún alcanzándose un menor nivel de reducción de las partículas, se modifica el entorno de los átomos de cobre. Los cálculos teóricos indican que la modificación del entorno es consecuencia de la reducción de gran parte de la partícula de Cu_xO, que lleva asociada la eliminación de los átomos de Cu(I) de las posiciones de interfaz y, por tanto, de la interacción cerio-cobre: $\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$. Puesto que, tanto la modificación del entorno (que repercutirá en la reconstrucción de la geometría de las partículas) como el nivel de oxidación del cobre es mayor tras el tratamiento con H₂, debe suponerse que éste permite el proceso mencionado (reducción-reconstrucción) mientras que el CO impide la reconstrucción al quedar adsorbido en el entorno de la interfaz entre óxidos. El H₂, por tanto, reducirá las partículas a Cu₂O cuya reconstrucción favorece la interacción con el soporte, favoreciendo la transferencia de electrones al mismo y provocando un ligero aumento del estado de oxidación de los átomos de cobre.

Oxidation states of copper:

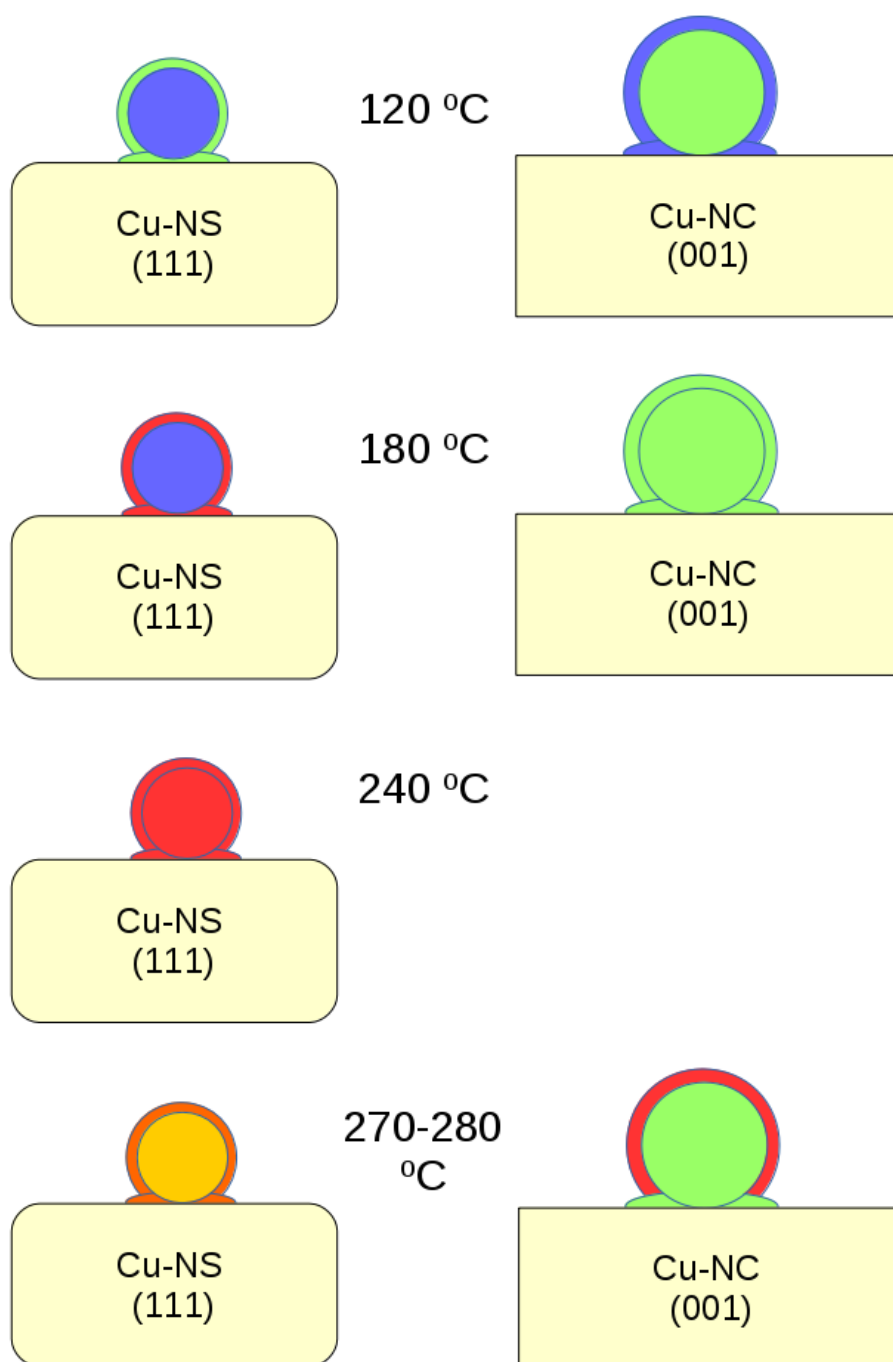


Figura 6.3: Representación esquemática de los estados de oxidación del cobre en la superficie de las partículas, en el interior de las mismas y en la interfaz con el óxido de cerio sobre los soportes de NS (izquierda) y NC (derecha) bajo CO y a las temperaturas indicadas.

EFFECTO DE LA MEZCLA CO-PROX

La unión de los apuntes anteriores explica a la perfección el estado del cobre en los catalizadores bajo condiciones CO-PROX. Los experimentos XPS indican que el estado de oxidación es mayor en Cu-NC que en Cu-NS. El mayor tamaño de partícula y la mayor interacción con el soporte provocan que las partículas de Cu_xO sobre NC sean más difíciles de modificar (tanto por el CO como por el H_2 y como por el O_2), manteniéndose el cobre en estados de oxidación intermedios.

Los diagramas de Wagner indican que el cobre es prácticamente Cu(I) en Cu-NS y que se encuentra en un entorno próximo al de los soportes iniciales. Mientras que en Cu-NC el cobre parece tener un entorno diferente, al igual que bajo hidrógeno, por la reconstrucción de las partículas de óxido de cobre con altos estados de reducción. Esta modificación no tiene lugar bajo CO dado que éste no permite la reconstrucción de las partículas Cu_xO .

Según los ensayos XPS (*ex situ*) el CO reduce ligeramente más fácilmente a Cu-NC (y Cu-NR) que a Cu-NS; mientras que el H_2 reduce mucho más fácilmente a Cu-NS que a Cu-NC. La reconstrucción de las partículas en Cu-NC disminuye la efectividad del hidrógeno favoreciendo la reducción de átomos de cerio en lugar de los de cobre, como también se detecta en los TPR (menor temperatura de reducción de cerio superficial). Cabe señalar que según los cálculos teóricos la energía necesaria para retirar un átomo de oxígeno de la superficie (001) es siempre mayor que la necesaria para hacerlo de la superficie (111), sin embargo, no es superior que la necesaria para eliminar un átomo de oxígeno en la interfaz con (001) que provoca la reducción de un átomo de cerio, explicándose así los resultados de los TPR (mayor temperatura de reducción del cobre y menor del cerio en Cu-NC) y el mantenimiento de estados de oxidación intermedios del cobre bajo condiciones CO-PROX. Pero, aún más importante, dada la poca interacción entre la superficie (111) y las partículas Cu_xO sobre ella, incluso si se reducen átomos de cerio de la misma, no recibirán electrones de los átomos de cobre; favoreciéndose, así, el cambio de Cu(II) a Cu(0) y viceversa, pero no la generación de Cu(I). Por otra parte, la mezcla $\text{CO} + \text{O}_2$ oxida más el cobre en Cu-NS debido al menor tamaño de partícula; regenerando rápidamente el Cu(II) que, en Cu-NC permanece más tiempo como Cu(I). En conjunto, en condiciones CO-PROX, se mantiene a los átomos de cobre de Cu-NC en estados de oxidación intermedios aumentando el margen de temperaturas en el cuál puede producirse la oxidación de CO.

6.2.4. Propiedades catalíticas: actividad y selectividad

En líneas generales la actividad de los catalizadores aumenta al aumentar el área específica de los soportes sobre los que se deposita el cobre; por otra parte, disminuir la carga de cobre aumenta la actividad a costa de una disminución de la selectividad.

La actividad en la oxidación de CO en Cu-NS parece determinada, principalmente, por las caras (111); ya que son las predominantes en el catalizador. De alguna manera, la superficie (110) parece retrasar ligeramente la disminución en la actividad de conversión de CO al incrementar la temperatura mientras que la superficie (001) la retrasa significativamente. Esta disminución en la conversión a alta temperatura puede tener lugar por la pérdida de sitios activos para la conversión de CO y por la competencia con la oxidación de hidrógeno (favorecida en partículas muy reducidas de cobre y en zonas alejadas de la interfaz con el óxido de cerio [26]).

La selectividad indica cuándo la competencia con el hidrógeno supone una merma en la oxidación de CO. Con una conversión máxima, el menor nivel de selectividad alcanzable (según las fracciones de gases empleadas) es del 40 %; condición que se alcanza en Cu-NS entre 150 y 175 °C, en Cu-NR a 175 °C y en Cu-NC a 240 °C (figura 4.9). A temperaturas más bajas (incluso si se convierte todo el CO) no todo el oxígeno sobrante se emplea en la oxidación de hidrógeno. Por encima de estas temperaturas, la oxidación de hidrógeno acapara el oxígeno, por lo que la conversión de CO disminuye progresivamente

con la temperatura. Adicionalmente, puede tener lugar la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, que también causaría la oxidación de hidrógeno. Actuando en ese caso el CO como transportador de oxígeno, tal y cómo ha sido señalado anteriormente, en algunos sistemas el CO promociona esta reacción a bajas temperaturas [27]: $CO + \frac{1}{2} \cdot O_2 + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$.

Las gráficas de actividad pueden, entonces, dividirse en tres zonas (cuyas temperaturas límites varían para cada catalizador): figura 6.4. En la primera, a baja temperatura, se produce principalmente la oxidación de monóxido de carbono (pero con una baja conversión). En esta fase el cobre se encuentra en un estado ligeramente reducido y la oxidación de hidrógeno se produce, en Cu-NR y Cu-NC, por la reacción WGS inversa. Lo cuál disminuye la conversión de CO al tener lugar la reducción de CO₂ a CO. A partir de cierta temperatura, la conversión de CO es máxima (deja de producirse la reacción WGS inversa). Durante esta etapa, el aumento de la temperatura provoca un aumento progresivo del grado de reducción del cobre y una disminución de la selectividad hasta el 40 %. La última zona, a mayor temperatura, se caracteriza por pérdidas de actividad y selectividad debidas a que la oxidación de hidrógeno tiene preferencia sobre la de monóxido de carbono (preferencia que se acrecenta con la temperatura). En el rango de temperaturas el cobre se encuentra en un estado predominantemente reducido.

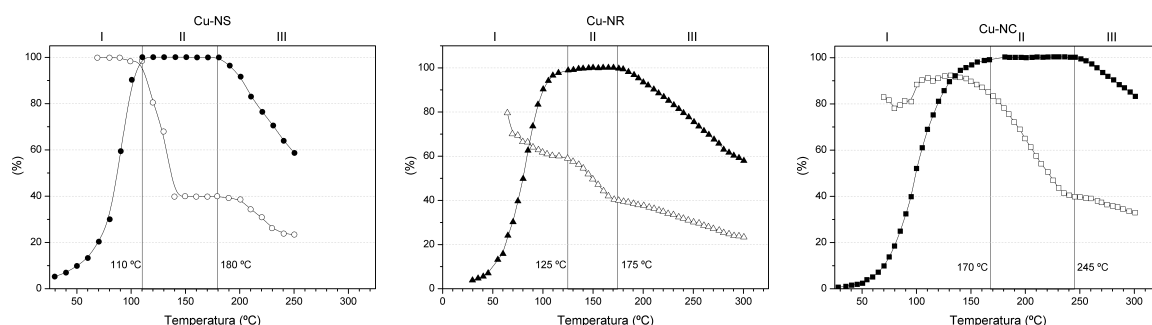


Figura 6.4: Etapas en la actividad de los catalizadores Cu-NS (izquierda), Cu-NR (centro) y Cu-NC (derecha). I: baja temperatura, oxidación de CO preferente, rWGS en Cu-NR y Cu-NC. II: media temperatura, oxidación de CO preferente. III: alta temperatura, oxidación de H₂ preferente.

En este sentido, es preciso señalar que los resultados de reducción bajo hidrógeno (TPR) indican que la facilidad de reducción con la temperatura sigue el orden: Cu-NR < Cu-NS < Cu-NC; acorde con la pérdida de selectividad a CO₂ en el reactor (por lo que puede asignarse la pérdida de selectividad a la reducción del cobre). De nuevo, las diferencias entre catalizadores deben entenderse debidas a las diferentes superficies expuestas por cada soporte.

La reducción del cobre a Cu(0) en Cu-NS se produce de forma drástica como evidencia la fuerte pendiente negativa entre 120 y 130 °C; algo menos drástica es en Cu-NR pero, al comenzar con menos selectividad a CO₂ y alcanzar el mismo porcentaje final (~40 %) no puede suponerse con estos resultados una reducción menor en éste catalizador. En cambio, en Cu-NC la pérdida de selectividad a CO₂, aún no comenzando a mayor temperatura, se produce de forma más lenta y abarca un mayor rango de temperaturas (150-240 °C) hasta alcanzar el mismo porcentaje.

Por tanto, la mayor pérdida de selectividad por parte de los catalizadores se debe a la reducción del cobre que conduce, directamente, a un aumento de la oxidación de hidrógeno. Efecto que es más acusado en Cu-NS y Cu-NR.

6.2.5. Sitios activos

Si se considera que los experimentos bajo flujo de CO son representativos del comportamiento de los catalizadores bajo la mezcla CO-PROX, al comparar la intensidad de las señales de cobre (I) interfacial de los XPS (bajo CO, tabla B.5) con la actividad de los catalizadores se observa que la más mínima cantidad de estas posiciones interfaciales provoca una conversión máxima (120 °C en Cu-NS, 180 °C en Cu-NC). Sin embargo, la disminución en la actividad no viene provocada por la desaparición de estas señales (280 °C en Cu-NC) sino que acompaña a la reducción completa de las partículas (210-240 °C en Cu-NS). Hay que considerar, sin embargo, que la presión empleada en los ensayos catalíticos es mucho mayor (1.000 veces más) que en los experimentos XPS *in situ*, por lo que cabe esperar un nivel de reducción mayor (que debiera proporcionar mayor cantidad de sitios activos que los detectados en XPS).

Por tanto, los sitios activos para la oxidación de CO en estos sistemas son los átomos de cobre (I) en la interfaz. Pero, la actividad es tal que una gran proporción de estos no conduce a mejorar la actividad (que es máxima en los ensayos realizados) sino que conduce a pérdidas de la selectividad a CO₂. Estas pérdidas están causadas únicamente por la oxidación de H₂, favorecida en partículas Cu_xO muy reducidas ($x \geq 2$). Reducción que tiene lugar más fácilmente cuando las partículas son de pequeño tamaño (pues se favorece la rápida reducción u oxidación de las mismas) y la interacción con el óxido de cerio es menor (pues éste no intercambia electrones con las partículas y, por ello, no mantiene a los átomos de cobre en estados de oxidación intermedios).

En definitiva, la mayor diferencia entre las actividades de los catalizadores viene provocada por la población relativa de cada especie de cobre. Dado el pequeño tamaño de partícula de las Cu_xO de Cu-NS junto con la baja interacción con el soporte se produce una reducción intensa de los átomos de cobre, favoreciéndose así la oxidación de hidrógeno. Por el contrario, las grandes partículas en Cu-NC y la gran interacción con el soporte conducen a estados de oxidación intermedios de los átomos de cobre, que limitan la oxidación de hidrógeno a alta temperatura.

Referencias

- [1] P. Zimmer, A. Tschöpe, y R. Birringer. *Temperature-programmed reaction spectroscopy of ceria- and Cu/ceria-supported oxide catalyst*. Journal of Catalysis, 205(2):339–345, 2002.
- [2] A. Pintar, J. Batista, y S. Hočevár. *TPR, TPO and TPD examinations of $\text{Cu}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{2-y}$ mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route and by citric acid-assisted synthesis*. Journal of Colloid and Interface Science, 285(1):218–231, 2005.
- [3] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, y W. Shen. *CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors*. Applied Catalysis A: General, 288(1-2):116–125, 2005.
- [4] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, y G. Russo. *On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases*. Applied Catalysis A: General, 348(1):42–53, 2008.
- [5] J. Han, H. J. Kim, S. Yoon, y H. Lee. *Shape effect of ceria in Cu/ceria catalysts for preferential CO oxidation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 335(1-2):82–88, 2011.
- [6] G. Moretti. *Auger parameter and wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 95(2–3):95 – 144, 1998.
- [7] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter. E. Sobol, y Kenneth D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [8] G. G. Kleiman. *Electronic structure information of metals and alloys from auger and photoemission*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 228(1–2):137 – 143, 2005. Proceedings of the Third San Luis Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis.
- [9] J. C. Taylor y P. W. Wilson. *The structures of fluorides vi. precise structural parameters in copper difluoride by neutron diffraction*. Journal of the Less Common Metals, 34(2):257 – 259, 1974.
- [10] H. Seidel, H. Ehrhardt, K. Viswanathan, y W. Johannes. *Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Kupfer(II)-Carbonat*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 410(2):138–148, 1974.
- [11] M. Oliveria, R. K. McMullan, y B. J. Wuensch. *Single crystal neutron diffraction analysis of the cation distribution in the high-temperature phases $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$, $\alpha\text{-CuI}_{2-x}\text{Se}$ and $\alpha\text{-AgI}_2\text{Se}$* . Solid State Ionics, 28-30(PART 2):1332–1337, 1988.
- [12] H. W. S. H. R. Oswald, A. Reller y E. Dubler. *Structure of copper(II) hydroxide, $\text{Cu}(\text{OH})_2$* . Acta Crystallographica Section C, 46(12):2279–2284, 1990.

- [13] P. C. Burns y F. C. Hawthorne. *Rietveld Refinement of the Crystal Structure of CuFb_2* . Powder Diffraction, 6:156–158, 9 1991.
- [14] P. C. Burns y F. C. Hawthorne. *Tolbachite, CuCl_2 , the first example of Cu^{2+} octahedrally coordinated by Cl^-* . American Mineralogist, 78(1-2):187–189, 1993.
- [15] S. I. Troyanov, I. V. Morozov, K. O. Znamenkov, y Y. M. Korenev. *Synthesis and X-Ray Structure of New Copper(II) Nitrates: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and β -modification of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$* . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 621(7):1261–1265, 1995.
- [16] O. Oeckler y A. Simon. *Redetermination of the crystal structure of copper dibromide, CuBr_2* . Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, 215(1):13, 2000.
- [17] H. J. Gotsis, A. C. Barnes, y P. Strange. *Experimental and theoretical investigation of the crystal structure of CuS* . Journal of Physics: Condensed Matter, 4(50):10461, 1992.
- [18] O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon, y F. J. DiSalvo. *Synthesis, thermal and X-ray investigations of the high-temperature phase of copper(I) cyanide*. Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences, 58(2-3):155–158, 2003.
- [19] Y. Ding, Y. Wang, y J. Ni. *Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal selenides from first principles*. Solid State Communications, 149(13-14):505 – 509, 2009.
- [20] V. P. Ting, P. F. Henry, M. Schmidtman, C. C. Wilson, y M. T. Weller. *In situ neutron powder diffraction and structure determination in controlled humidities*. Chemical Communications, páginas 7527–7529, 2009.
- [21] Z.-L. Lin, Y. Zhang, J.-M. Zhang, y K.-W. Xu. *Atomistic simulation of point defects in $L1_0$ -type CuAu ordered alloy*. physica status solidi (b), 248(4):897–903, 2011.
- [22] M. Yamauchi y T. Tsukuda. *Production of an ordered ($B2$) CuPd nanoalloy by low-temperature annealing under hydrogen atmosphere*. Dalton Trans., 40:4842–4845, 2011.
- [23] J. C. Conesa. *Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide*. Surface Science, 339(3):337–352, 1995.
- [24] S. Hočevar, U. O. Krašovec, B. Orel, A. S. Aricó, y H. Kim. *CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO_2 catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 28(2):113–125, 2000.
- [25] B. Skårman, T. Nakayama, D. Grandjean, R. Benfield, E. Olsson, K. Niihara, y L. Wallenberg. *Morphology and structure of $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ nanocomposite catalysts produced by inert gas condensation: An HREM, EFTEM, XPS and high-energy diffraction study*. Chemistry of Materials, 14(9):3686–3699, 2002.
- [26] Antonio López Cámara. *Desarrollo de catalizadores inversos CeO_2/CuO , para procesos de producción/purificación de hidrógeno*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2013.
- [27] A. Martínez-Arias, A. Hungría, G. Munuera, y D. Gamarra. *Preferential oxidation of CO in rich H_2 over CuO/CeO_2 : Details of selectivity and deactivation under the reactant stream*. Applied Catalysis B: Environmental, 65(3-4):207–216, 2006.

Los resultados de la caracterización experimental y del análisis teórico de los sistemas estudiados permiten alcanzar una serie de conclusiones, que se muestran a continuación.

- Cada soporte tiene un tamaño de partícula y una superficie expuesta diferente; además dejan expuestas caras de distinta estabilidad y en distintas proporciones. Los tres parámetros están relacionados: a mayor estabilidad de las caras expuestas, menor es el tamaño de las partículas y mayor la superficie que dejan expuesta. El tipo de cara expuesta por el óxido de cerio determina el grado de interacción con el óxido de cobre. Aparentemente, cuanto menor es la estabilidad de la cara en cuestión mayor es la interacción.
- La mayor interacción entre óxidos conduce a un mayor grado de incorporación del óxido de cobre en la estructura del óxido de cerio (hecho que tiene lugar cuando los átomos de la partícula de cobre pasan a ocupar posiciones vacantes en la superficie del óxido de cerio) y a una mayor modificación de la geometría de las partículas de óxido de cobre (respecto al cristal puro). La superficie (001) es, respecto a la (111), la que muestra una interacción más alta. La inestabilidad de la primera superficie (influenciada por las posiciones de oxígeno vacantes y el menor índice de coordinación de los elementos superficiales) es compensada por las partículas de óxido de cobre (que ocupan parte de las posiciones vacantes).
- La reducción de los átomos de cobre se ve limitada por la interacción con el soporte, particularmente para la superficie (001), que también favorece la transferencia de electrones de las partículas Cu_xO al soporte de CeO_2 . La superficie (001) evita la reducción de los átomos de cobre a costa de favorecer la reducción de los átomos de cerio. Los resultados teóricos que indican un menor nivel de reducción de las partículas de cobre sobre la superficie (001) de óxido de cerio coinciden con lo observado en los experimentos XANES (bajo CO) y DRIFTS (bajo CO y mezcla CO-PROX). Por otra parte, el retraso en la reducción de las partículas de cobre que tiene lugar en Cu-NC causa que se mantenga una mayor selectividad a dióxido de carbono a temperaturas más altas (respecto a los otros catalizadores).
- Los centros activos para la oxidación preferencial de monóxido de carbono en los catalizadores basados en óxido de cobre soportado sobre óxido de cerio (o viceversa) son, como ya se ha mencionado en trabajos anteriores, los átomos de cobre (I) en la interfaz entre óxidos. Estos centros activos pueden ser detectados experimentalmente mediante técnicas espectroscópicas, bien directamente (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía auger), bien a través de moléculas adsorbidas sobre estas especies (espectroscopía infrarroja). Las posiciones en los espectros XPS de estos átomos de cobre puede ser explicados mediante cálculos teóricos de desplazamientos de niveles internos.
- El aumento de centros activos no tiene como consecuencia un aumento de la actividad (cuando ya es la máxima alcanzable) sino que favorece la reducción masiva de las partículas de cobre. Conduciendo a la disminución de la selectividad a dióxido de carbono dada la aparición de sitios activos para la oxidación de hidrógeno (que estarían situadas en partículas de cobre muy reducidas).

Several conclusions could be reach from the results of the theoretical analysis and from the experimental characterization, as described below.

- Each support has a different particle size and a different exposed surface; moreover, each one left exposed faces of different stability and in different amount. Those three parameters are related: at higher stability of exposed faces, lower is the particle size and higher the exposed surface. The interaction degree with copper oxide is determined by the kind of face exposed by the ceria. Apparently, as lower is the stability of the mentioned face higher is the interaction.
- The higher interaction between oxides lead to a higher incorporation of copper oxide into the ceria structure (fact which takes place when atoms from the particle occupy vacant positions in the ceria surface) and a higher modification of the structure of the copper oxide particles (with respect to pure crystals). (001) surface is, with respect to (111), the one who shows the higher interaction (with the particles of copper oxide). The inestability of the former surface (influence by oxygen vacancies and lower coordination index of elements on the surface) is compensated by the particles of copper oxide (which partially occupy vacant sites).
- Reduction of copper atoms is limited by the interaction with the support, which also favours electronic transfers from the Cu_xO particles to the ceria support. (001) surface avoids the reduction of copper atoms allowing the reduction of cerium ones. Theoretical results show a lower reduction level of copper particles over (001) ceria surface which coincide with observation in XANES (under CO) and DRIFTS (under CO and CO-PROX mixture) experiments. On the other hand, delay in the reduction of copper particles which occurs in Cu-NC is the cause of the higher selectivity to carbon dioxide at higher temperatures (with respect to the others catalysts).
- As previously referred, actives centers for carbon monoxide preferential oxidation of catalysts based on copper oxide supported by ceria (or on the former over the first) are the atoms of copper (I) in the interface between oxides. These kind of active sites could be experimentally detected by spectroscopic techniques, directly (X ray photoelectron spectroscopy, auger spectroscopy) or through foreign molecules adsorbed on them (infrared spectroscopy). Location of those copper atoms in XPS spectrum could be explain through theoretical calculations of core level shifts.
- Increasing the number of active sites will not increase the activity (when it is maximum) but will lead to massive reduction of copper particles. Which will be followed by a reduction in the selectivity to carbon dioxide as a consequence of the creation of active sites for hydrogen oxidation (which would be found in highly reduced particles).

APÉNDICES

Apéndice A

MEDIDAS DE XPS Y XANES EN BESSY II: EQUIPO Y PROCEDIMIENTO

A.1. Preparación de las muestras

Una parte de la muestra en polvo (alrededor de 20 mg) se prensa para formar una pastilla (de alrededor de 4 mm de diámetro y medio de grosor). Posteriormente, se fija a una rejilla conductora (a la que van unidos los cables del termopar) y se aprisiona en el portamuestras. El portamuestras es, finalmente, introducido en el equipo.

A.2. Equipo de medida

El portamuestras se introduce en el equipo a través de la ventana de la precámara. Y, tras una primera etapa de creación de vacío (10^{-1} Pa), se pasa a la cámara principal dónde se alcanza el vacío definitivo (10^{-7} Pa). En todo caso, los espectros se registran de manera general bajo una fina capa de gases sobre la muestra (sometiéndola a una presión de alrededor de 10^2 Pa). Previamente a la medida es preciso buscar un punto de la muestra en el que se detecte una mayor intensidad de electrones.

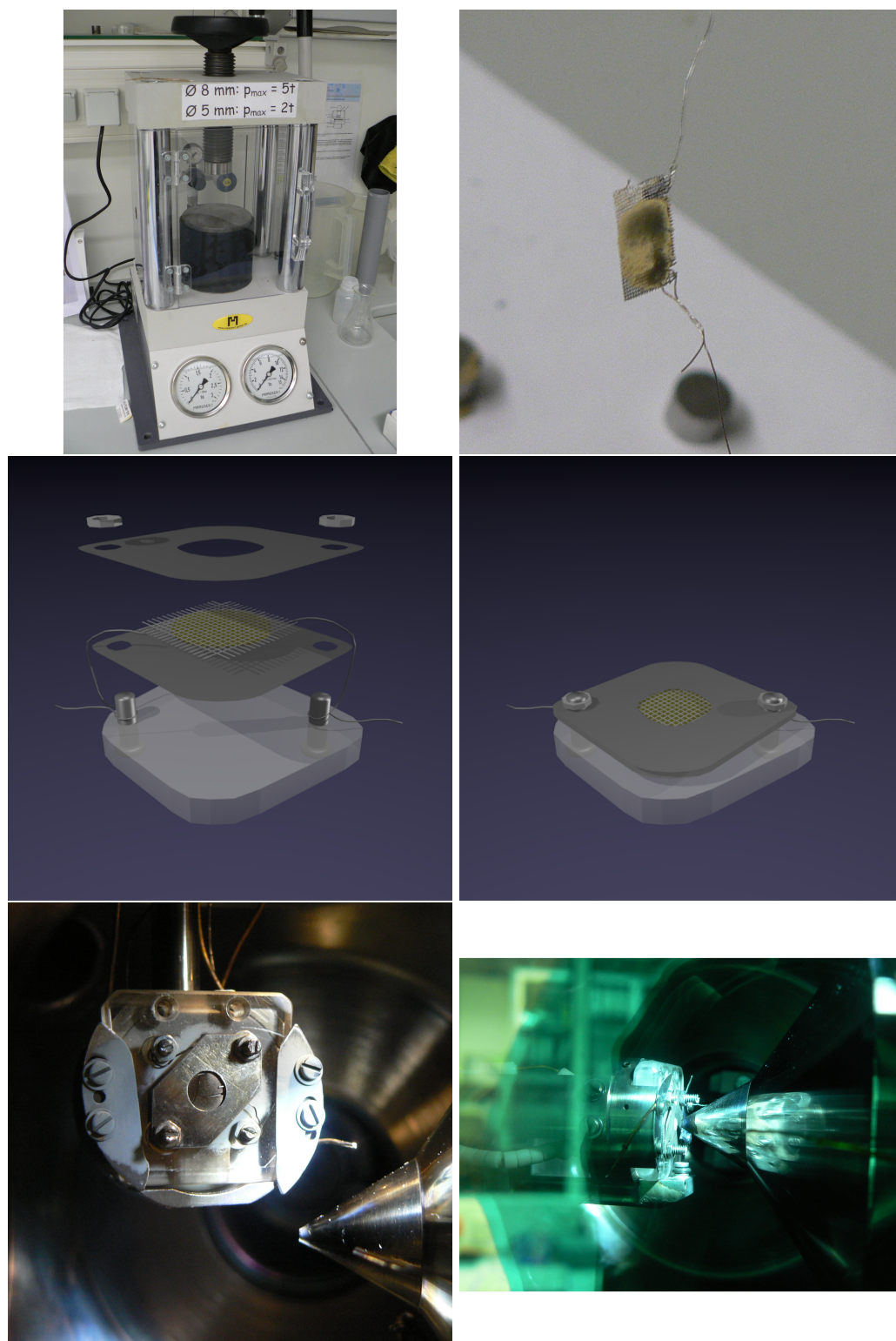


Figura A.1: Arriba izquierda: empastilladora. Arriba derecha: muestra (Cu-NC) sobre la rejilla conductora. Medio: esquema de montaje del portamuestras (derecha) y resultado (izquierda). Abajo: portamuestras dentro del equipo, a medio camino (izquierda) y situado para el análisis (derecha); el cono que se observa es el comienzo del detector.

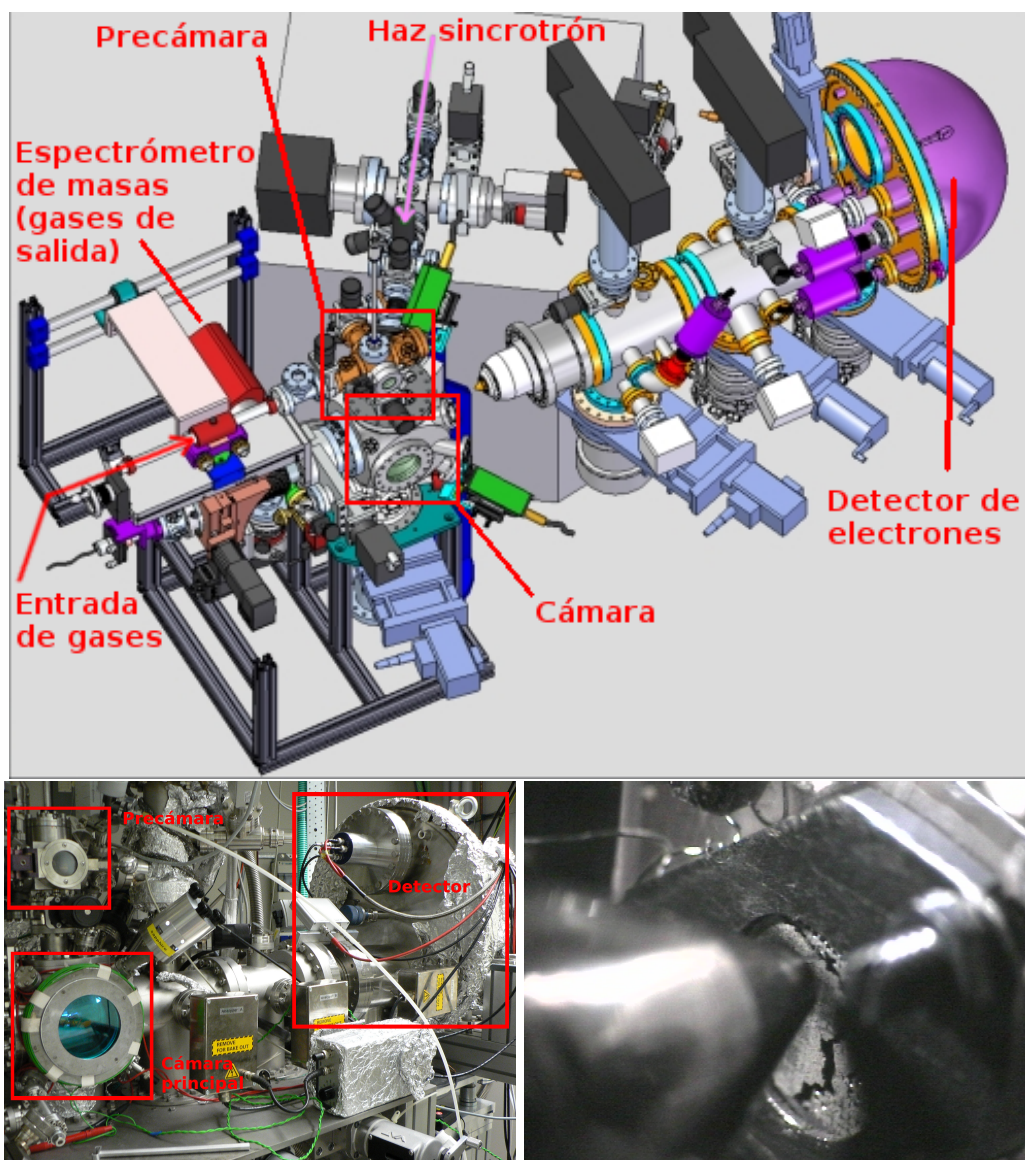


Figura A.2: Arriba: esquema del equipo NAP-HE-SPECS en el sincrotrón BESSY II¹; y modificado a conveniencia), el detector (derecha) aparece retraído del módulo de la celda (izquierda). Abajo izquierda: fotografía de parte del equipo en la que se observan las cámaras y el detector. Abajo derecha: fotografía de la muestra dentro del equipo durante la búsqueda del punto óptimo de registro, se observan fracturas en la pastilla y la rejilla bajo ella.

Apéndice B

ESPECTROS XPS

B.1. Espectros XPS *in situ* bajo flujo de CO

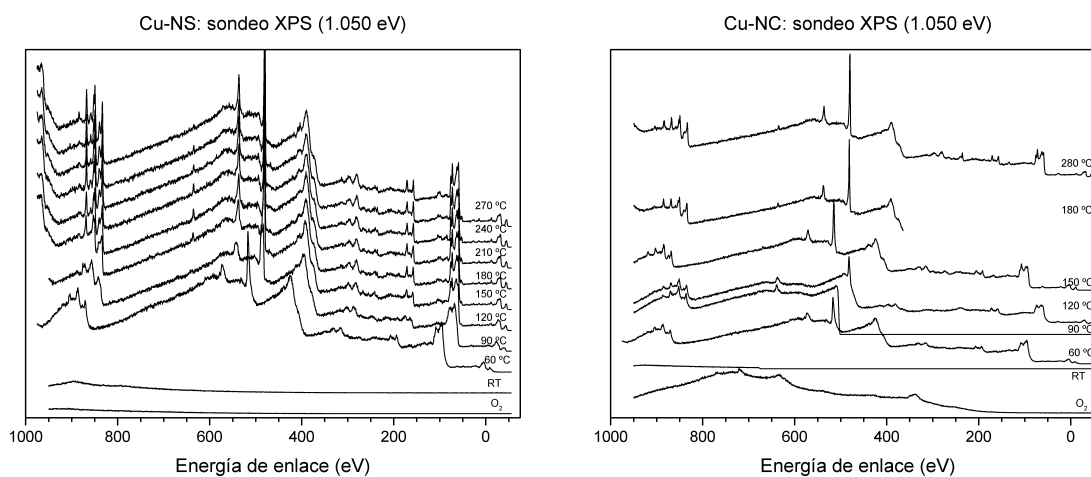


Figura B.1: Espectros XPS de la exploración inicial (sin corregir la posición de energía de enlace) para Cu-NS (arriba) y Cu-NC (abajo) en los que se observa el desplazamiento a mayores energías de enlace (y la deformación de las señales) por la carga de las muestras.

B.1.1. Región de C(1s)

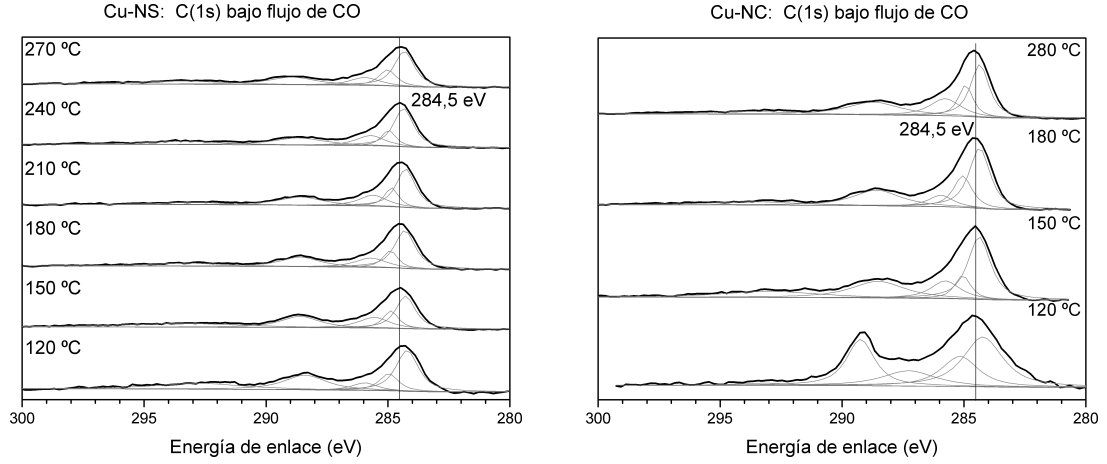


Figura B.2: Espectros XPS de la región C(1s) para Cu-NS (arriba) y Cu-NC (abajo). La corrección de los espectros al pico de Ce^{IV} ($3d_{5/2}$ (917 eV) provoca la sobrecorrección de los espectros más afectados por la carga (los registrados a menor temperatura), que quedan a menor energía de enlace de la que deberían. Por ello se ha aplicado una corrección adicional de 0,25; 0,1 y 0,1 eV para Cu-NS a, respectivamente, 120; 150 y 180 °C; y de 11,25; 4,7 y 0,7 eV para Cu-NC a, respectivamente, 120; 150 y 180.

Tabla B.1: Posición y área respecto al total de los picos obtenidos por deconvolución de las señales de la región C(1s) de la figura B.2. En la nomenclatura de las posiciones (*ads*) indica que la molécula está adsorbida sobre el catalizador y (*gas*) que no lo está.

		Posición (eV)				
T (°C)		$CO_3^{2-}(ads) + Ce(4s)$	$CO_{2(gas)}$	$CO(ads)$	$CO(gas)$	
Cu-NS	120	292,7	288,4	285,0	286,0	284,2
	150	293,4	288,6	285,6	284,9	284,3
	180	293,2	288,6	285,7	284,9	284,3
	210	293,0	288,6	285,6	284,9	284,3
	240	293,4	288,6	285,7	285,0	284,4
	270	293,4	288,9	285,9	285,0	284,3
Cu-NC	120	293,2	289,2	287,3	285,2	284,2
	150	292,9	288,5	285,8	285,0	284,4
	180	293,6	288,6	285,9	285,1	284,4
	280	293,7	288,7	285,8	284,9	284,4

		Área				
T (°C)		$CO_3^{2-}(ads) + Ce(4s)$	$CO_{2(gas)}$	$CO(ads)$	$CO(gas)$	
Cu-NS	120	0,20	0,24	0,13	0,07	0,36
	150	0,20	0,21	0,16	0,13	0,31
	180	0,11	0,19	0,15	0,13	0,41
	210	0,08	0,20	0,17	0,14	0,41
	240	0,13	0,19	0,16	0,12	0,40
	270	0,14	0,19	0,13	0,15	0,39
Cu-NC	120	0,02	0,24	0,15	0,21	0,37
	150	0,15	0,23	0,14	0,10	0,38
	180	0,09	0,23	0,09	0,18	0,40
	280	0,09	0,23	0,18	0,16	0,34

B.1.2. Región de O(1s)

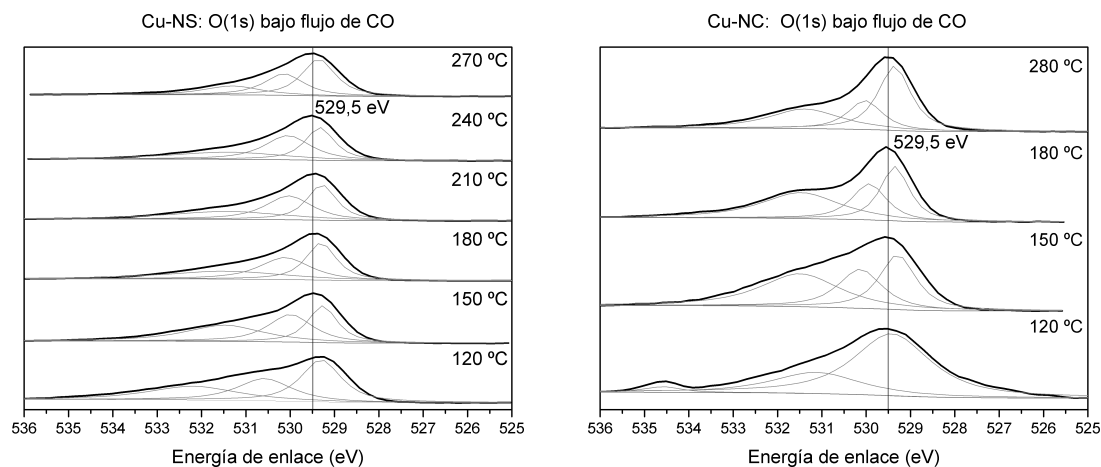


Figura B.3: Espectros XPS de la región O(1s) para Cu-NS (arriba) y Cu-NC (abajo). La corrección de los espectros al pico de $\text{Ce}^{IV} (3d)_{5/2}$ (917 eV) provoca la sobrecorrección de los espectros más afectados por la carga (los registrados a menor temperatura), que quedan a menor energía de enlace de la que deberían. Por ello se ha aplicado una corrección adicional de 0,2; 0,1 y 0,1 eV para Cu-NS a, respectivamente, 120; 150 y 180 °C; y de 7,1; 3,6 y 0,7 eV para Cu-NC a, respectivamente, 120; 150 y 180.

Tabla B.2: Posición y área respecto al total de los picos obtenidos por deconvolución de las señales de la región O(1s) de la figura B.3. OM indica que el origen de la señal es un óxido metálico, (*sup*) que se debe a átomos de la superficie e (*int*) que se debe átomos internos.

		Posición (eV)			Área		
		OM _(sup)	OM _(int)	CO _{x(ads)}	OM _(sup)	OM _(int)	CO _{x(ads)}
Cu-NS	120	529,3	530,6	532,2	0,30	0,29	0,41
	150	529,3	530,0	531,5	0,35	0,35	0,30
	180	529,3	530,1	531,5	0,29	0,35	0,35
	210	529,3	530,0	531,4	0,29	0,36	0,34
	240	529,3	530,1	531,4	0,28	0,39	0,33
	270	529,4	530,1	531,3	0,19	0,33	0,47
Cu-NC	120	529,4	531,1	534,6	0,70	0,27	0,03
	150	529,4	530,6	532,0	0,46	0,32	0,23
	180	529,4	529,9	531,5	0,32	0,26	0,42
	280	529,4	530,0	531,4	0,47	0,22	0,31

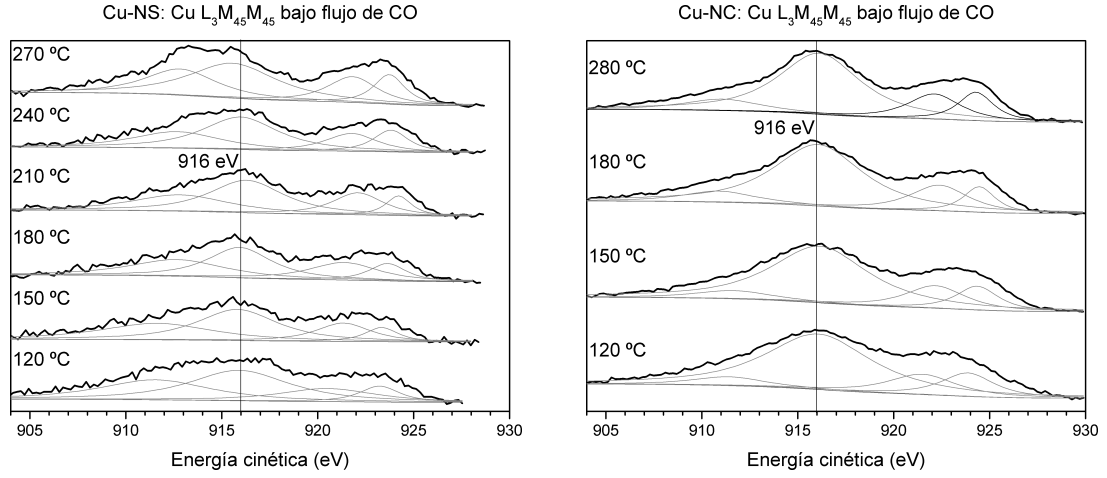
B.1.3. Región de Cu(L₃M₄₅M₄₅)

Figura B.4: Espectros XPS de la región auger Cu L₃M₄₅M₄₅ para Cu-NS (arriba) y Cu-NC (abajo). La corrección de los espectros al pico de Ce^{IV} (3d)_{5/2} (917 eV) provoca la sobrecorrección de los espectros más afectados por la carga (los registrados a menor temperatura), que quedan a menor energía de enlace de la que deberían. Por ello se ha aplicado una corrección adicional (sobre la energía cinética) de 1,5 eV para Cu-NS a 120 °C; y de -1,5 y -0,75 eV para Cu-NC a, respectivamente, 120 y 150.

Tabla B.3: Posición y área respecto al total de los picos obtenidos por deconvolución de las señales de la región Cu(L₃M₄₅M₄₅) de la figura B.4.

		Posición (eV)		Área	
		Cu(interfase)	Cu(general)	Cu(interfase)	Cu(general)
Cu-NS	120	911,5	915,9	0,42	0,58
	150	911,6	915,8	0,43	0,57
	180	912,7	915,9	0,45	0,55
	210	912,8	916,3	0,40	0,60
	240	912,7	916,0	0,37	0,63
	270	912,8	915,6	0,38	0,62
Cu-NC	120	911,4	916,1	0,10	0,90
	150	911,7	916,1	0,10	0,90
	180	910,9	916,1	0,13	0,87
	280	911,1	916,1	0,15	0,85

B.1.4. Región Ce(3d)

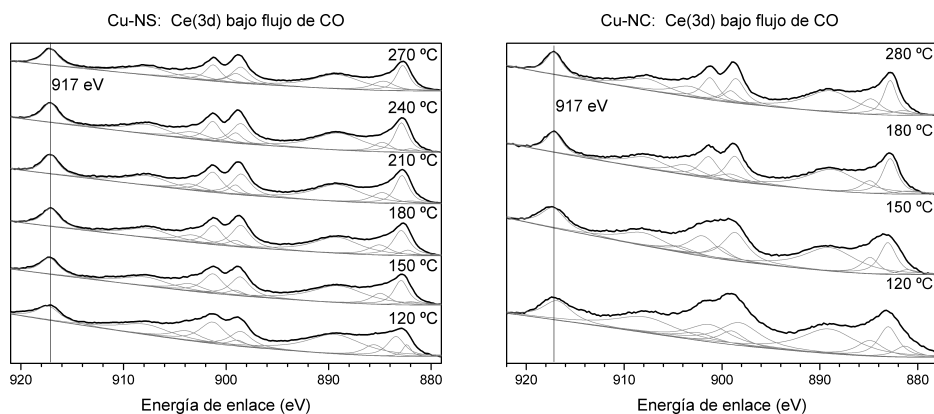


Figura B.5: Espectros XPS de la región Ce(3d) para Cu-NS (arriba) y Cu-NC (abajo).

Tabla B.4: Posición y área respecto al total de los picos obtenidos por deconvolución de las señales de la región Ce(3d) de la figura B.5.

Ce(IV)								
	T ^a (°C)	Posiciones						Área
Cu-NS	120	917,3	907,9	901,3	898,6	889,4	883,4	0,82
	150	917,2	907,8	901,3	898,6	889,1	882,9	0,83
	180	917,1	907,6	901,2	898,6	889,2	882,9	0,82
	210	917,1	907,6	901,3	898,5	889,1	882,8	0,81
	240	917,1	907,7	901,3	898,6	889,1	882,9	0,81
	270	917,1	907,7	901,3	898,6	889,2	882,8	0,79
Cu-NC	120	916,8	907,9	901,3	898,2	889,1	883,0	0,81
	150	917,3	908,0	902,0	898,7	889,0	883,1	0,83
	180	917,2	907,7	901,4	898,7	888,8	882,8	0,81
	280	917,2	907,7	901,2	898,6	888,9	882,8	0,76

Ce(III)						
	T ^a (°C)	Posiciones				Área
Cu-NS	120	903,9	898,9	885,6	882,4	0,18
	150	903,5	899,1	884,9	882,0	0,17
	180	903,3	899,1	885,0	882,3	0,18
	210	903,5	899,1	884,8	882,0	0,19
	240	903,3	899,1	884,8	882,0	0,19
	270	903,2	899,0	884,7	881,5	0,21
Cu-NC	120	902,4	899,0	884,9	881,3	0,19
	150	904,4	900,3	884,9	881,0	0,17
	180	903,7	899,1	884,9	881,0	0,19
	280	903,3	899,1	884,8	881,5	0,24

B.1.5. Región Cu(2p)

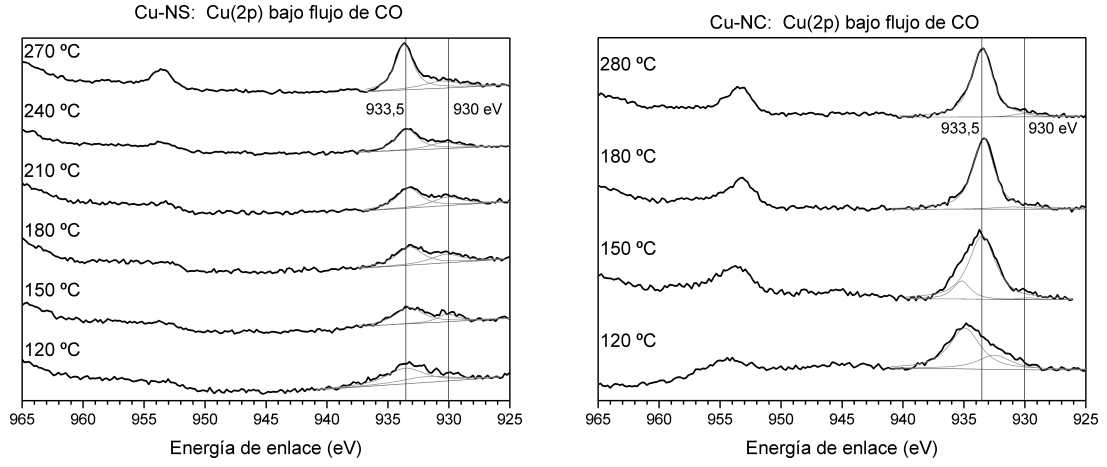


Figura B.6: Espectros XPS de la región Cu(2p) para Cu-NS (arriba) y Cu-NC (abajo). A los espectros del segundo a 120 y 150 °C se les ha desplazado, adicionalmente, 0,8 y 1,25 eV debido a la insuficiente corrección que se aplica teniendo en cuenta la señal de Ce^{IV} ($3d_{5/2}$ (917 eV) a dichas temperaturas.

Tabla B.5: Posición y área respecto al total de los picos obtenidos por deconvolución de las señales de la región $\text{Cu}(2p)_{3/2}$ de la figura B.6.

		Posición (eV)			Área		
		Cu(II)	Cu(I)	Cu(I) _{interfase}	Cu(II)	Cu(I)	Cu(I) _{interfase}
Cu-NS	120		933,6	931,8	0,00	0,66	0,34
	150	-	933,3	930,1	0,00	0,76	0,24
	180	-	933,2	930,2	0,00	0,64	0,36
	210	-	933,3	930,1	0,00	0,67	0,33
	240	-	933,4	930,4	0,00	0,72	0,28
	270	-	933,7	930,6	0,00	0,76	0,24
Cu-NC	120	935,0	933,3	-	0,85	0,15	0,00
	150	935,2	933,6	931,0	0,15	0,83	0,02
	180	-	933,4	931,0	0,00	0,94	0,06
	280	-	933,5	930,2	0,00	0,96	0,04

B.2. Asignación de la señal de energía cinética 922-924 eV

En las señales de la región de energía cinética 922 a 924 eV de los espectros XPS registrados excitando con radiación de 1000 eV pueden contribuir tres fuentes distintas. En primer lugar la señal auger del cobre (la que desea registrarse), en segundo lugar la señal debida al orbital 3p del cobre y, por último, la señal auger (KLL) de sodio (el cuál se detecta especialmente en Cu-NS, aunque con una importancia menor que el cobre: figura B.7). Como el perfil de la región entre 910 y 924 eV (de energía cinética) varía en función de la energía de excitación empleada puede deducirse que los cambios no serán debidos a señales auger (pues los electrones auger emitidos tienen una energía cinética determinada y no relacionada con la energía de excitación). La adición del orbital Cu(3p), abajo derecha en figura B.7, tiene como consecuencia el notable incremento de la señal a 922-924 eV al excitar a 1.000 eV, abajo izquierda en figura B.7.

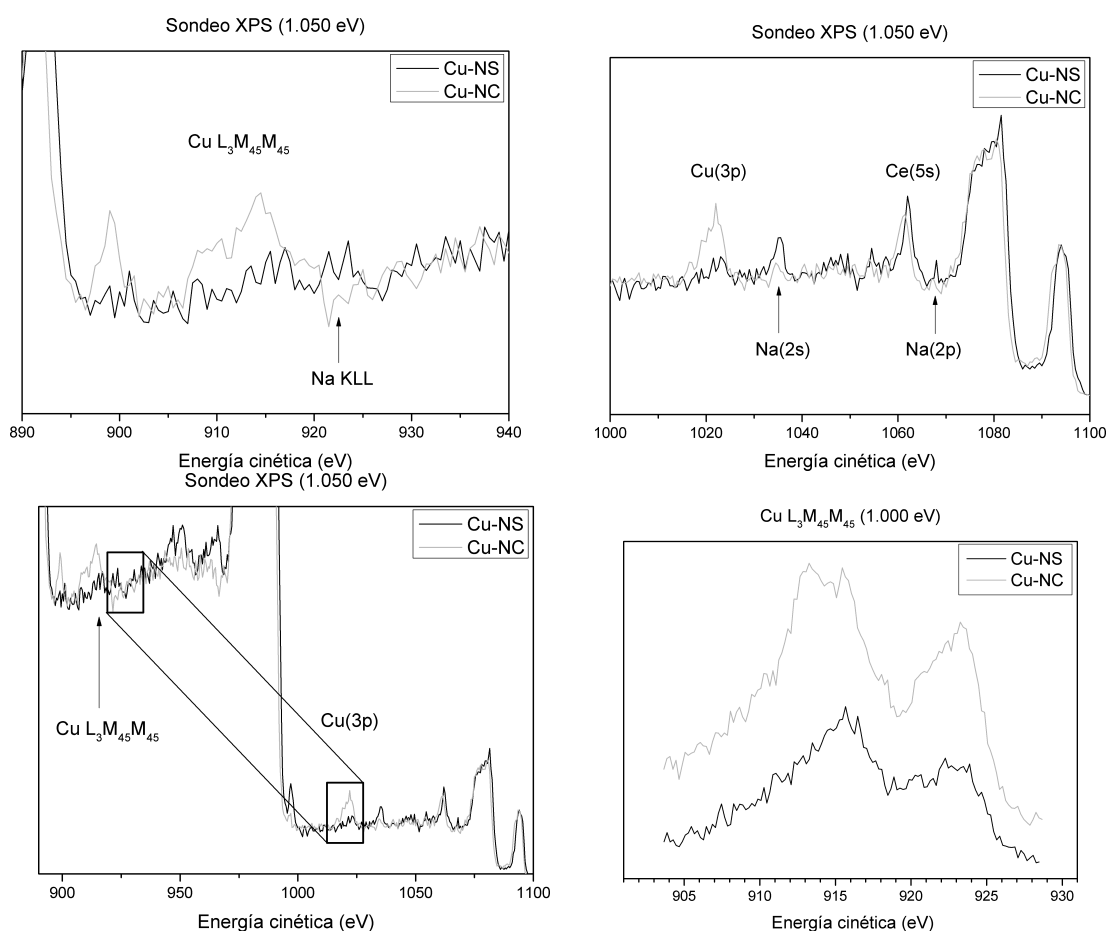


Figura B.7: Asignación de la señal de energía cinética 922-924 eV. Detalles del sondeo XPS bajo CO a 180 °C (energía de excitación: 1.050 eV). Abajo derecha: espectros de Cu L₃M₄₅M₄₅ de Cu-NS (azul) y Cu-NC (rojo) registrado a 1.000 eV (bajo CO a 180 °C).

Apéndice C

ESPECTROS DRIFTS BAJO CO

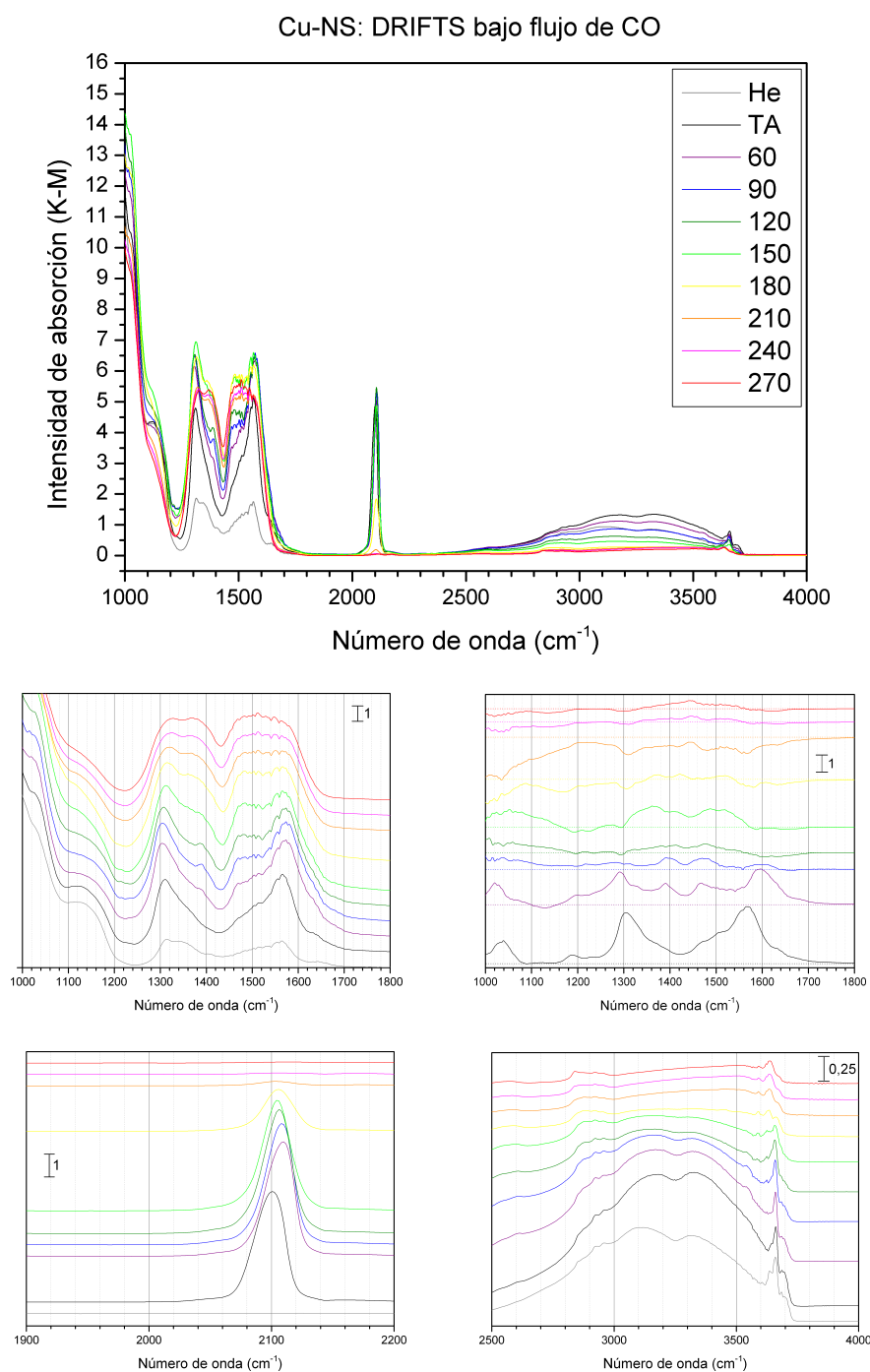


Figura C.1: Espectros DRIFTS del catalizador Cu-NS bajo CO a las temperaturas indicadas. Abajo (de izquierda a derecha y de arriba a abajo): región de carbonatos, diferencias con la temperatura anterior en la región de carbonatos, región de carbonilo, región de hidroxilo; estos espectros han sido distanciados verticalmente para mayor claridad.

Cu-NC: DRIFTS bajo flujo de CO

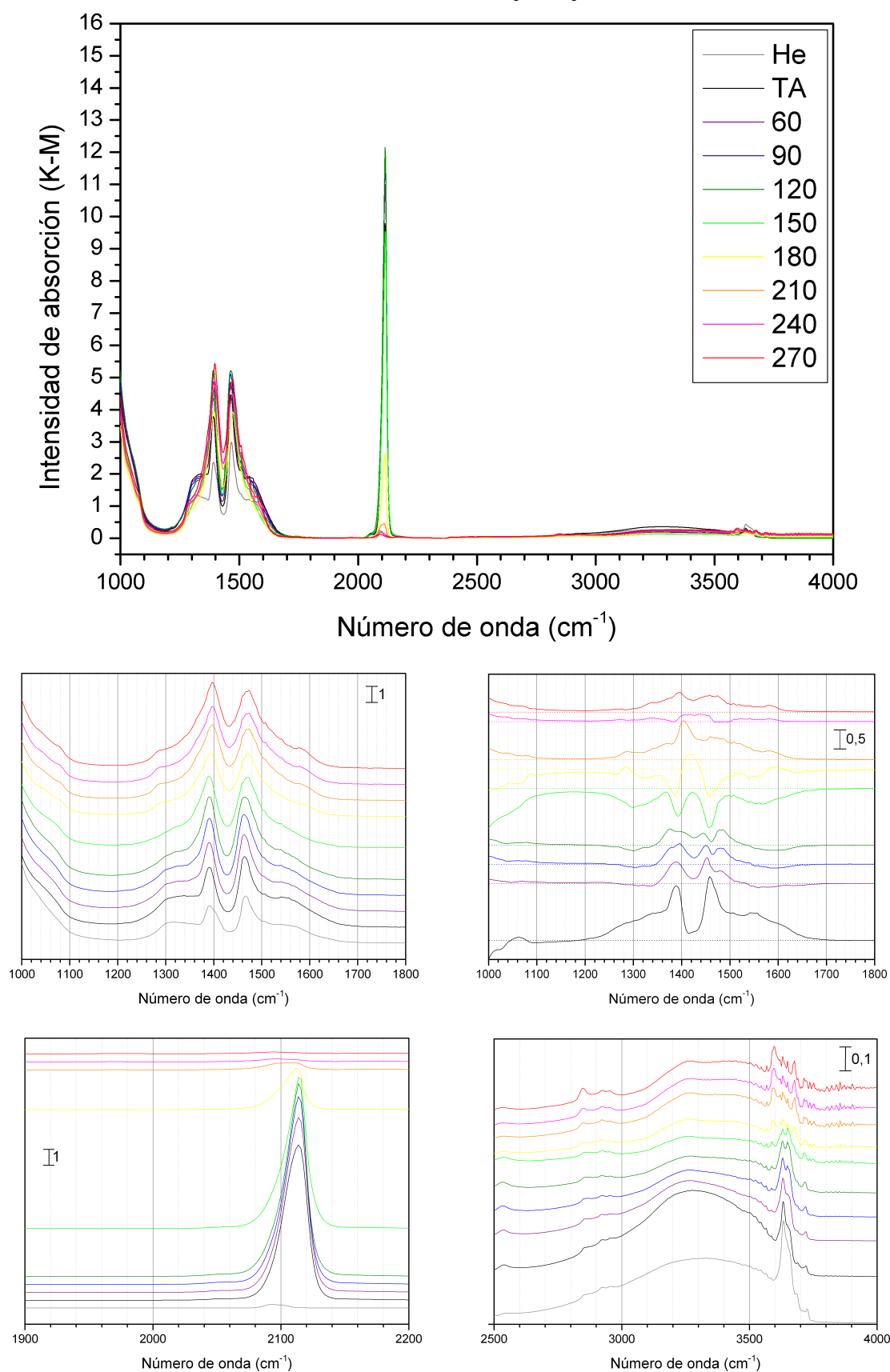


Figura C.2: Espectros DRIFTS del catalizador Cu-NC bajo CO a las temperaturas indicadas. Abajo (de izquierda a derecha y de arriba a abajo): región de carbonatos, diferencias con la temperatura anterior en la región de carbonatos, región de carbonilo, región de hidroxilo; estos espectros han sido distanciados verticalmente para mayor claridad.

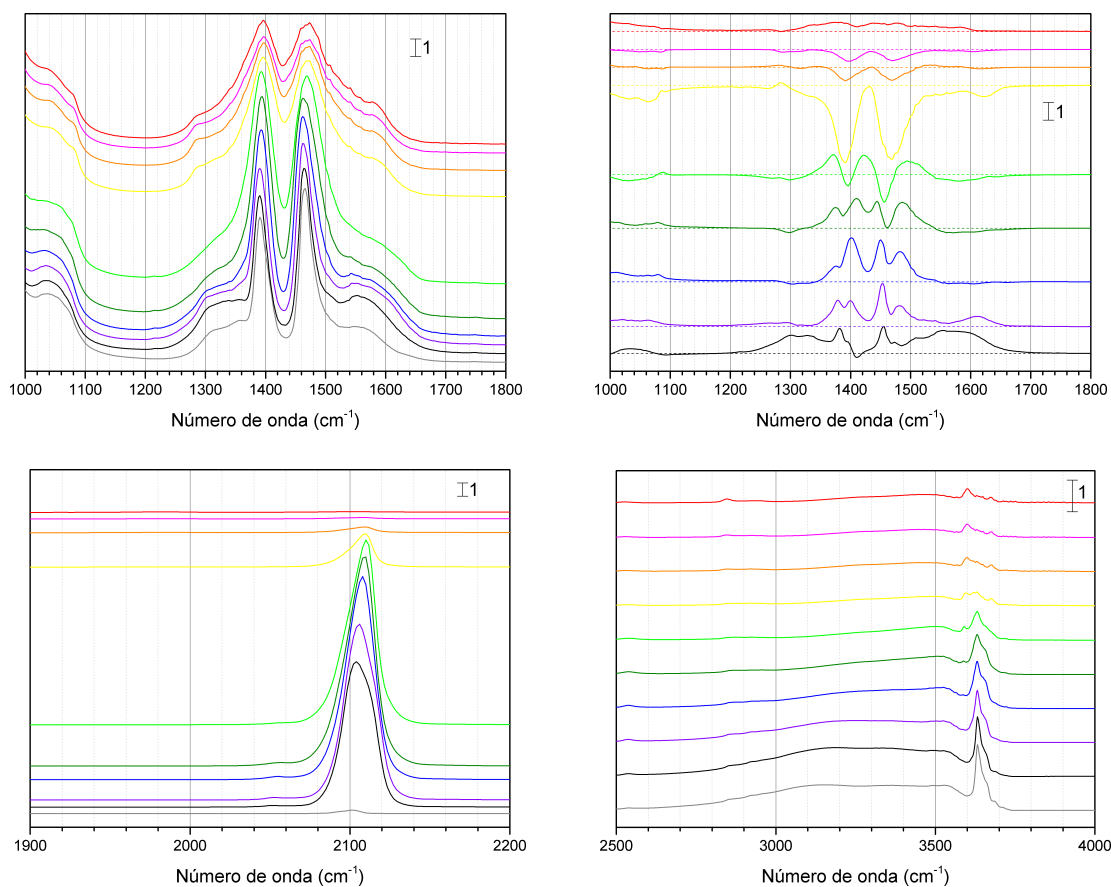
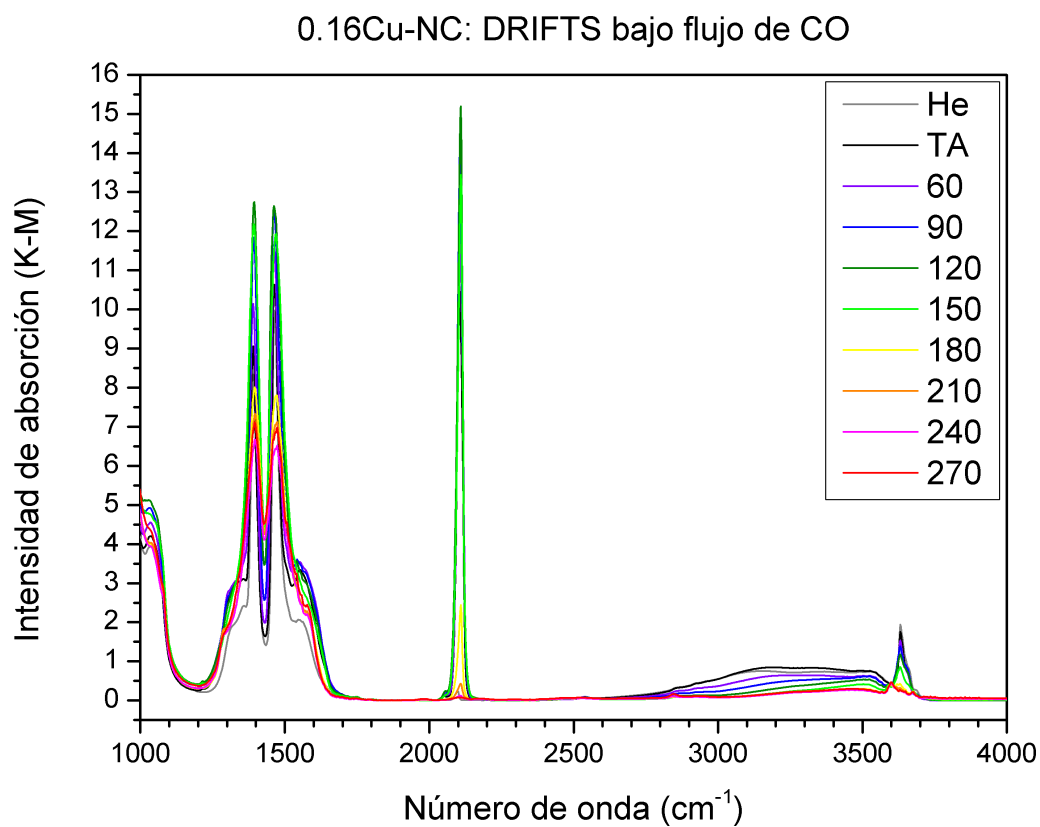


Figura C.3: Espectros DRIFTS del catalizador 0.16Cu-NC bajo CO a las temperaturas indicadas. Abajo (de izquierda a derecha y de arriba a abajo): región de carbonatos, diferencias con la temperatura anterior en la región de carbonatos, región de carbonilo, región de hidroxilo; estos espectros han sido distanciados verticalmente para mayor claridad.

Apéndice D

MODELIZACIÓN: ESTRUCTURAS Y ENERGÍAS

D.1. Transformaciones entre celdas

Matriz de transformación entre la celda primitiva triclínica y la centrada en caras del óxido de cerio:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

Matriz de transformación entre la celda centrada en caras y la celda base para la construcción de la superficie (111) del óxido de cerio:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -2 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Matriz de transformación entre la celda centrada en caras y la celda base para la construcción de la superficie (001) del óxido de cerio:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Matriz de transformación entre la celda primitiva (monoclínica) y la celda antiferromagnética del óxido de cobre (II):

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

D.2. Detalles de los modelos de superficies de CeO_2

Los cambios que sufre cada cara al ser expuesta vienen indicados por los cambios en las distancias y los ángulos entre átomos. En la tabla D.1 se comparan algunos ángulos y distancias de los átomos más superficiales de cada modelo de superficie con los correspondientes al cristal de óxido de cerio. La nomenclatura está indicada en la figura D.1.

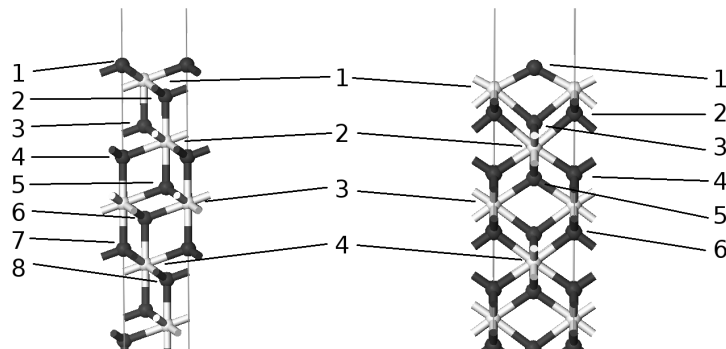


Figura D.1: En los laterales: numeración de átomos de oxígeno (gris oscuro). En el centro: numeración de los átomos de cerio (blanco) para los modelos de las caras (111), izquierda, y (001), derecha.

Tabla D.1: Distancias (en Å) y ángulos (en grados) interatómicos en las superficies de CeO₂ respecto al cristal. La dirección del enlace se indica cuando procede. ¹El ordinal indica la profundidad del átomo de cerio respecto a la superficie, siendo el primero el más superficial. En este apartado no se incluyen las distancias de enlaces perpendiculares a la cara (111). ²Estas distancias son perpendiculares a la superficie (o equivalentes en el cristal), el ordinal indica la profundidad del primer átomo involucrado respecto a la superficie, siendo el primero el más superficial.

Dist./Áng.	Cristal	(111)	(001)	Dist./Áng.	Bulk	(111)	(001)
Ce-O ¹				Ce-O ¹			
1 ^{er} Ce	2,370	2,368-2,374	2,195-2,512	4 ^o Ce	2,370	2,370	2,351-2,390
2 ^o Ce	2,370	2,371-2,376	2,318-2,530	5 ^o Ce	2,370	2,370	2,367-2,376
3 ^{er} Ce	2,370	2,370	2,319-2,432	6 ^o Ce	2,370	2,370	2,366-371
O-O <001> ²				O-O <111> ²			
1 ^o	2,736	-	2,641	1 ^o	4,739	4,738	-
2 ^o	2,736	-	2,651-2,907	2 ^o	4,739	4,775	-
3 ^o	2,736	-	2,681-2,809	3 ^o	4,739	4,748	-
4 ^o	2,736	-	2,717-2,769	4 ^o	4,739	4,744	-
Ce-Ce <001> ²				Ce-O <111> ²			
1 ^o	5,472	-	5,532	1 ^o	2,370	2,348	-
2 ^o	5,472	-	5,489	2 ^o	2,370	2,353	-
3 ^o	5,472	-	5,484	3 ^o	2,370	2,382	-
4 ^o	5,472	-	5,490	4 ^o	2,370	2,378	-
\widehat{OCeO}				\widehat{OCeO}			
	180,000	179,574	168,570		180,000	179,691	173,310
	109,471	109,576	123,580		109,471	109,576	123,580
1 ^{er} Ce ¹	109,471	109,567	103,995		109,471	109,567	103,995
	109,471	109,363	103,995	2 ^o Ce ¹	109,471	109,363	103,995
	70,529	-	-		70,529	-	-
	70,529	70,640	-		70,529	70,640	-
	70,529	70,640	67,850		70,529	70,640	67,850

En la tabla D.2 se muestran los resultados obtenidos aumentando el vacío para un mismo grosor de lámina y en la D.3 los valores para diferentes grosores de lámina; que, a pesar de la diferencia encontrada al estudiar la cara (111), se corresponde bien tanto el valor absoluto de la (001) como la diferencia cualitativa entre caras respecto a otros trabajos (tabla D.4).

Tabla D.2: Energías superficiales (J/m²) para un grosor de lámina de 7 unidades de CeO₂ (~18,649 Å) en función del vacío entre láminas (en Å).

Vacío	E_{sup} (111)	E_{sup} (001)
8	0,979	1,836
9	0,975	1,835
10	0,972	1,835
11	0,973	1,835
12	0,979	1,834
13	0,974	1,834
14	0,974	1,831
15	0,974	1,833
16	0,975	1,833
17	0,974	1,831

Tabla D.4: Energías superficiales (en J/m²) de CeO₂ según diferentes métodos. ¹Resultados sobre la superficie reorganizada más favorable energéticamente, ver 5.2.1.

Referencia	Método	$E_{superficial}$ (111)	$E_{superficial}$ (001) ¹
1	DFT+U (5eV)	0,68	1,41
2	DFT+U (5eV)	0,69	1,41
3	IP-MD	1,12	4,2
4	IP	1,54	3,25
5	GGA	0,69	1,41
5	MD	1,64	2,41

Tabla D.3: Energías superficiales (en J/m²) para un vacío entre láminas de 15 Å en función del grosor de lámina en CeO₂: en Å y unidades de CeO₂ (U. CeO₂).

(111)			(001)		
Grosor	U. CeO ₂	E_{sup}	Grosor	U. CeO ₂	E_{sup}
4,743	2	0,734	4,800	2	1,253
7,903	3	0,856	7,634	3	1,355
11,056	4	0,812	10,392	4	1,401
14,221	5	0,867	13,190	5	1,711
17,380	6	0,920	15,917	6	1,429
20,536	7	0,975	18,649	7	1,432
23,706	8	1,029	21,395	8	1,432
26,867	9	1,083	24,121	9	1,431
30,109	10	1,134	26,852	10	1,432

¹ M. Nolan, S. Grigoleit, D. C. Sayle, S. C. Parker y G. W. Watson. *Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria*. Surface Science, 576(1-3):217-229, 2005.

² M. Nolan, S. C. Parker y G. W. Watson. *The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria*. Surface Science, 595(1-3):223-232, 2005.

³ M. Baudin, M. Wójcik y K. Hermansson. *Dynamics, structure and energetics of the (111), (011) and (001) surfaces of ceria*. Surface Science, 468(1-3):51-61, 2000.

⁴ J. C. Conesa. *Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide*. Surface Science, 339(3):337-352, 1995.

⁵ N. V. Skorodumova, M. Baudin, y K. Hermansson. *Surface properties of CeO₂ from first principles*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 69(7):754011-754018, 2004.

D.3. Validez del modelo teórico

Tanto los experimentos STM de Muggelberg y los HRTEM de Bhatta apuntan a que la estructura de la superficie (001) del óxido de cerio (y del de uranio) son las empleadas en el estudio teórico del presente trabajo. La única diferencia estriba en que la superficie real las líneas formadas por átomos de cerio y átomos de oxígeno no son infinitamente rectas sino que se distribuyen de manera aleatoria y, como una única unidad, se desplazan, retuercen y estiran con el tiempo. En este sentido el modelo debe entenderse como una región muy específica de lo que puede ser la superficie (001) real del óxido de cerio. En la figura D.2 se muestran una imagen de STM de Muggelberg y el modelo empleado por Bhatta.

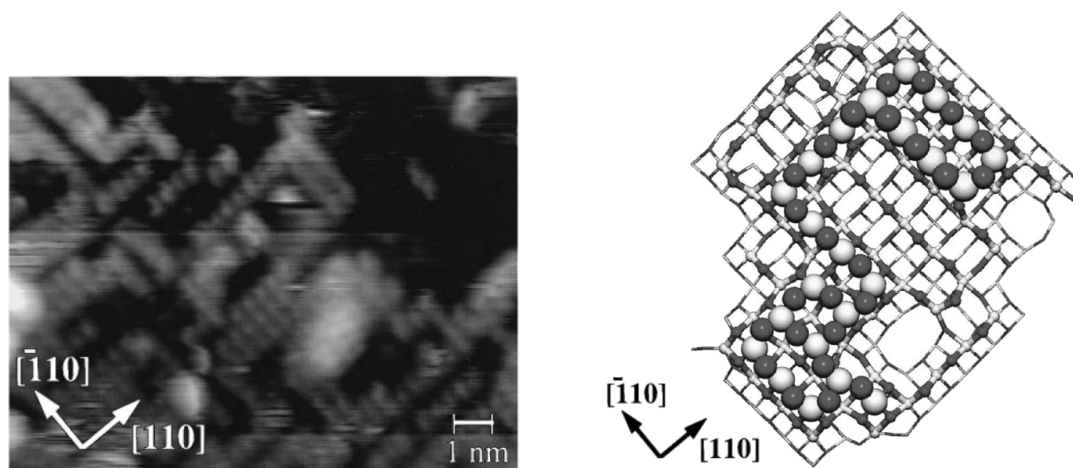


Figura D.2: Izquierda: imagen STM de la superficie (001) óxido de uranio (tamaño de imagen $11,7 \times 9 \text{ nm}^2$; voltaje 1 V; corriente 2,9 nA)⁶. Derecha: modelo de la superficie del (001) del óxido de cerio empleada en dinámica molecular, los átomos de la superficie están representados como esferas gordas⁷. En ambos casos las filas superficiales (que intercalan átomos de cerio y de oxígeno) están distribuidas a lo largo de las direcciones, equivalentes, $\langle 110 \rangle$ y $\langle \bar{1}10 \rangle$.

Por otra parte, un estudio teórico realizado teniendo en cuenta otras posibilidades de reorganización de los átomos de la superficie (filas alternas, zigzag, etc.; algunas de las opciones más sencillas se muestran en la figura D.3) determinó que el modelo escogido era el más favorable termodinámicamente. Como se observa dadas las energías superficiales de cada modelo (tabla D.5).

Ciertamente Nörenberg y Harding⁸ proponen una estructura diferente para esta cara. En su experimento de STM concluyen que su superficie no presenta ausencia del 50 % de oxígenos sino de hasta el 75 % teniendo lugar, además, la reorganización de los oxígenos restantes. Sin embargo, esto no invalida el modelo, mas al contrario. En primer lugar sus experimentos se realizan a 400°C después de haber templado las muestras a 900; lo que implica un tratamiento suficiente como para reducir la superficie del cerio. En segundo lugar, en su sistema tal ausencia de oxígeno implica una reducción de más del 75 % de los átomos de cerio (IV) en la superficie, proporción que no se observa en los catalizadores bajo estudio (en estos se sitúa en un máximo del 8 %). Finalmente, aunque la estructura no sea la misma hay un detalle que las une: la reorganización de la superficie deja líneas de átomos de oxígeno en líneas alternas siguiendo las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$. El conjunto permite concluir que la cara (001) el óxido de cerio (IV) puro expone líneas alternas de oxígenos

⁸H. Nörenberg and H. J. Harding. *The surface structure of CeO_2 (001) single crystals studied by elevated temperature STM*. Surface Science, 477:17-24, 2001.

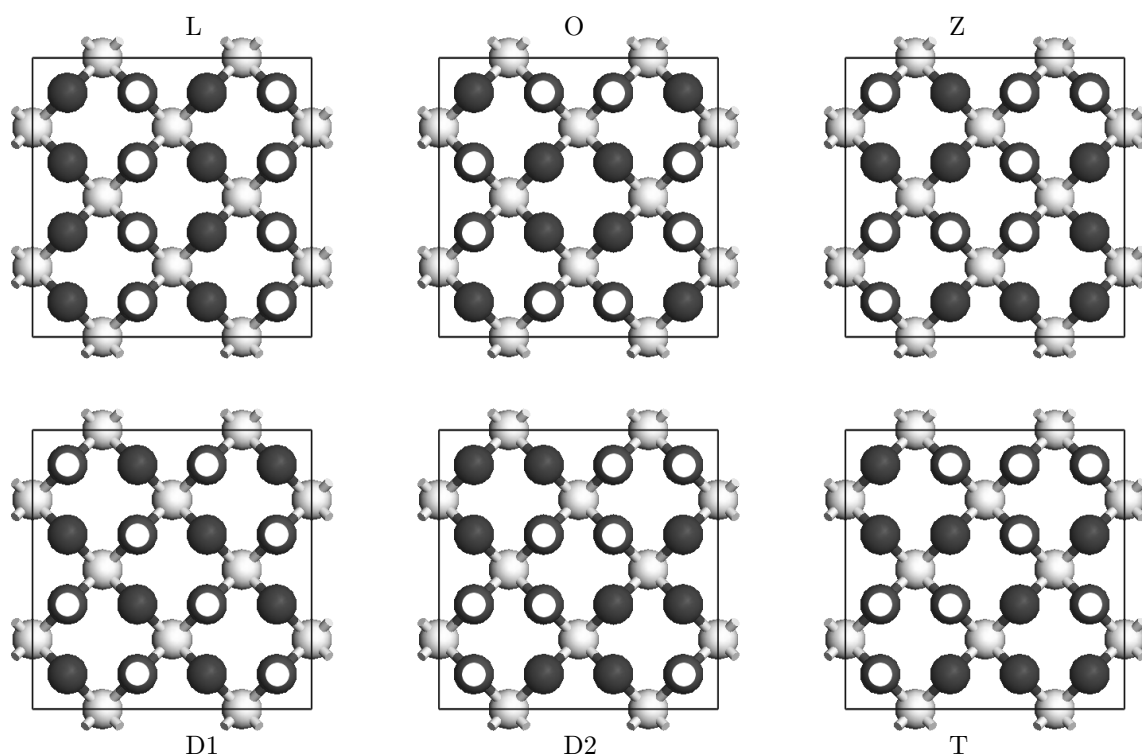


Figura D.3: Vista superior de la cara (001) del óxido de cerio (IV), los átomos de oxígeno a eliminar están representados en gris oscuro con un círculo blanco en el interior. Terminaciones: líneas alternas en la dirección $[100]$, en forma de octógono (O), en zig-zag de tres átomos (Z), líneas alternas en la dirección $[011]$ (D1), líneas dobles en la dirección $[011]$ (D2), en forma de T de cuatro átomos (T).

Tabla D.5: Energías superficiales en función de la disposición de los átomos de oxígeno terminales en la superficie (001) expuesta de óxido de cerio para un modelo con 28 unidades de CeO_2 distribuidas en un área de $60,2 \text{ \AA}^2$ y con un grosor de lámina de $8,2 \text{ \AA}$ (7 planos de átomos). La terminación sigue la nomenclatura de la figura D.3 y la disposición se refiere a la posición relativa de una superficie respecto a la otra.

Terminación	Disposición	Energía superficial (J/m^2)
D1	perpendicular	1,38
Z	paralelo alterno	1,48
Z	antiparalelo	1,50
O	alterno	1,52
Z	perpendicular	1,54
T	alterno	1,54
Z	antiparalelo	1,59
Z	superpuesto	1,60
D2	paralelo alterno	1,60
D2	paralelo medio alterno	1,64
D1	paralelo	1,64
D2	perpendicular	1,66
T	superpuesto	1,69
L	paralelo alterno	1,78
L	perpendicular	1,79
O	superpuesto	1,80
L	paralelo superpuesto	1,80

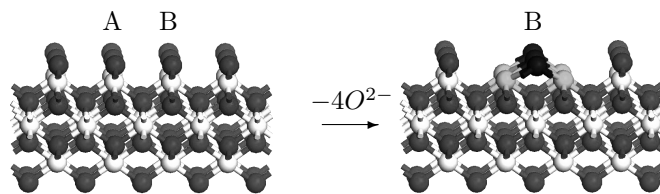


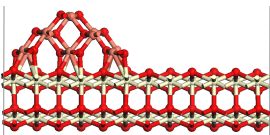
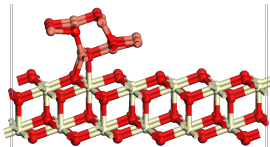
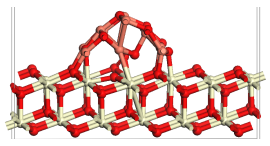
Figura D.4: Si en el modelo de la superficie de óxido de cerio (IV), izquierda, se elimina la fila de átomos de oxígeno marcada como A (1/4 del total) el resultado es el modelo correspondiente a las imágenes de STM de Nörenberg, derecha. La fila de oxígenos marcada como B (en negro en la segunda imagen) se reorganiza para ocupar, parcialmente, el hueco dejado por la fila eliminada. Como consecuencia de la eliminación de átomos de oxígeno, los de cerio situados entre las dos filas se reducen a cerio (III), en gris claro.

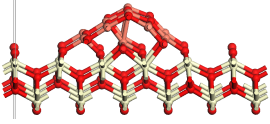
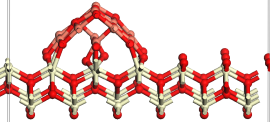
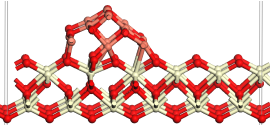
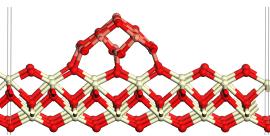
en las direcciones $[011]$ y $[0\bar{1}\bar{1}]$ (distanciadas $3,9\text{\AA}$) y a medida que se reduce se elimina una de cada cuatro líneas reorganizándose la vecina para acabar con una separación de $5,8\text{\AA}$ entre una y otra; en este caso los átomos de cerio situados junto a la línea que se desplaza quedan como cerio (III) (figura D.4).

D.4. Posibles uniones entre óxidos

De entre las direcciones de unión más favorables existen dos posibilidades para cada óxido, los modelos relajados y sus diferencias energéticas correspondientes se indican en la tabla D.6.

Tabla D.6: Modelos evaluados como representación de los catalizadores. Energía (en eV) relativas al modelo más favorable para cada superficie. En los de la superficie (111) se indica la dirección de la superficie que es paralela al hilo de óxido de cobre y en los de la superficie (001) si éste es paralelo o perpendicular a las líneas de oxígeno eliminadas para formar esta superficie.

	Modelo	ΔE	Dirección paralela al hilo
(111)		0,0	$\langle 11\bar{2} \rangle$
		2,94	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$
		3,27	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$

	Modelo	ΔE	Líneas eliminadas frente al hilo
(001)		0,0	Paralelas
		1,28	Paralelas
		3,53	Perpendiculares
		5,61	Perpendiculares

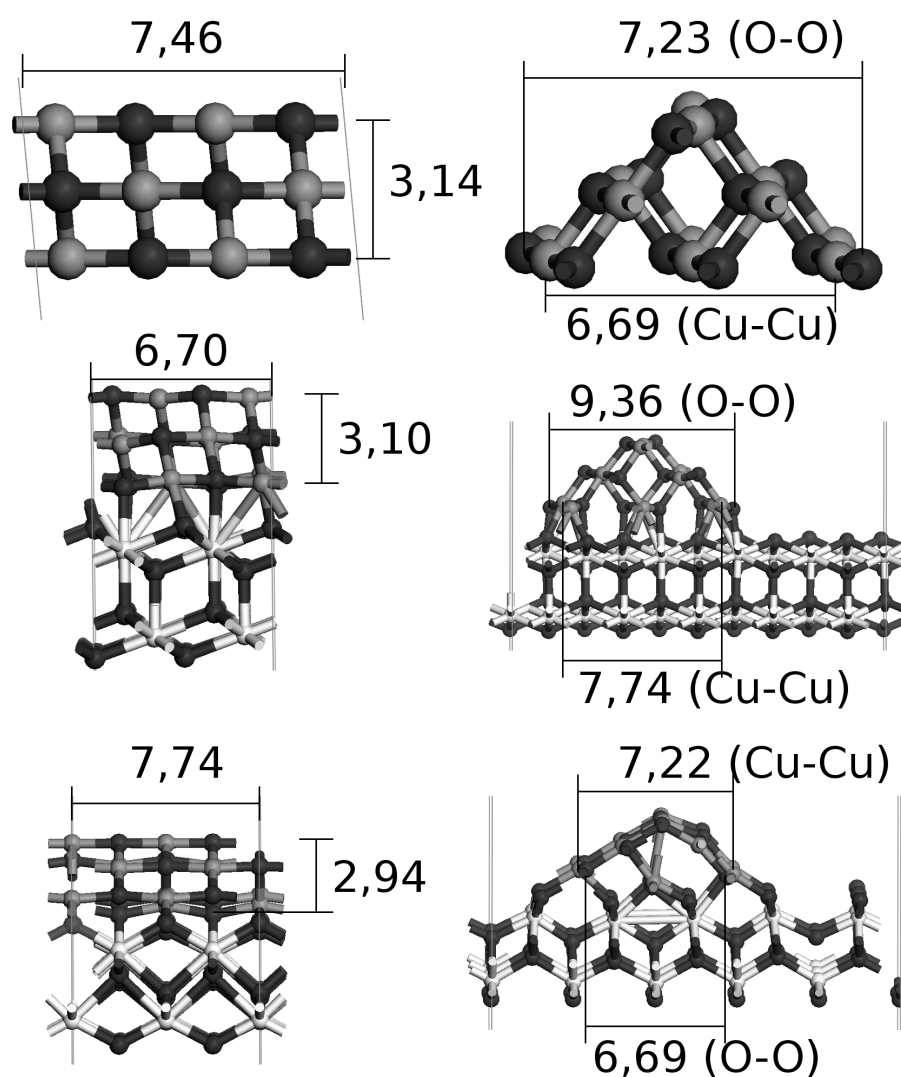


Figura D.5: Diferencias entre la geometría del hilo cortado de CuO, arriba, y las geometrías más favorables obtenidas tras la relajación del mismo sobre las superficies (111), centro, y (001), abajo, del CeO₂. En las imágenes de la izquierda se representa el perfil del hilo (se observa la dirección de periodicidad de izquierda a derecha) y en las imágenes de la derecha las secciones del hilo. Se indican las distancias, en ångströms.

D.5. Modelos alternativos de Cu_2O

Se probaron diversas configuraciones iniciales para simular el óxido de cobre (I) sobre cada lámina de óxido de cerio (IV). Para ello se partió de los modelos de hilo para el óxido de cobre (II), bien partiendo de la estructura del cristal, bien partiendo de cada modelo relajado de CuO/CeO_2 . Los modelos resultantes (tras la relajación), las energías con respecto al más estable de ellos y los oxígenos eliminados para obtener el óxido de cobre (I) están indicados en la tabla D.7; y la nomenclatura para los oxígenos eliminados (O_{elim}) está indicada en la figura D.6.

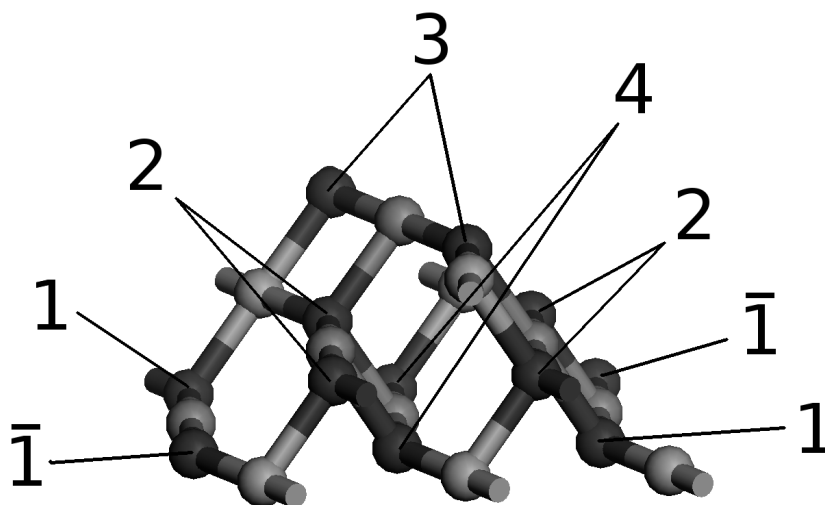
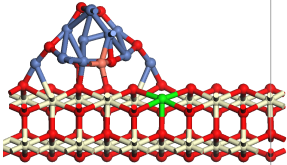
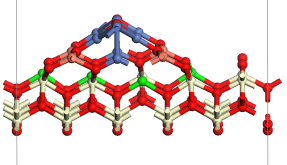
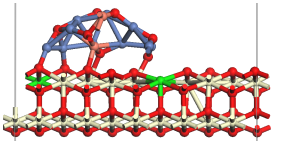
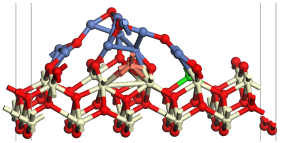
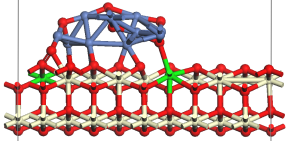
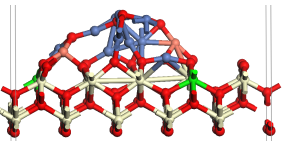
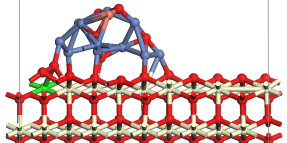
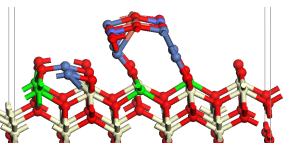
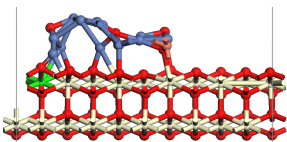
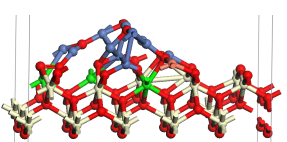
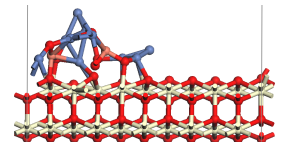
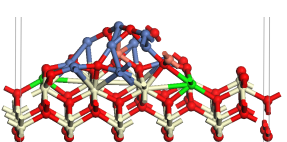
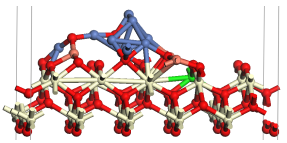
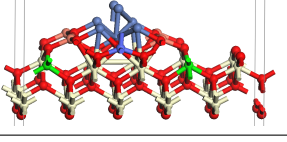
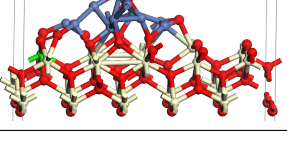


Figura D.6: Nomenclatura de las posiciones de oxígeno para formar Cu_2O a partir de CuO . En los modelos relajados de CuO/CeO_2 , 1 y $\bar{1}$ son equivalentes. En salmón y azul: átomos de cobre con espines opuestos.

Tabla D.7: Modelos alternativos de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CeO}_2$. La energía (en eV) se indica relativa a la estructura más favorable para cada superficie y los átomos retirados del modelo (P_{vac}) siguen la nomenclatura de la figura D.6. ¹Para construir estos modelos se partía de la estructura del CuO del cristal. ²Para construir estos modelos se partía de la estructura del CuO del modelo anterior de CuO/CeO_2 . ³Este modelo se construyó empleando la estructura más favorable de Cu_2O sobre la cara (001) del CeO_2 .

(111)			(001)		
Modelo	P_{vac}	ΔE	Modelo	P_{vac}	ΔE
	112222 ²	0,00		222244 ¹	0,00
	$\bar{1}\bar{1}2222$ ¹	0,57		$\bar{1}\bar{1}2244$ ¹	1,02
	222244 ¹	1,76		112234 ²	1,22
	112222 ¹	3,46		111144 ²	1,49
	222233 ¹	3,85		222244 ¹	2,06
	222244 ³	5,90		112234 ²	2,24
				222233 ¹	3,58
				222233 ²	3,90
				112222 ¹	5,58

D.6. Vacantes de oxígeno en CuO/CeO₂

La eliminación de un átomo de oxígeno conlleva la reestructuración de la geometría y la reducción de dos o tres átomos metálicos (cobre o cerio). En la figura D.7 se indican las posiciones evaluadas y su nomenclatura, en la tabla D.8 los átomos reducidos tras relajar cada modelo tras la eliminación del átomo de oxígeno correspondiente y en la tabla D.9 las estructuras y energías de formación de vacante resultantes. La energía de formación de vacante se define como:

$$E_{\text{for. vac. O}} = E_{\text{Ce}_{20}\text{Cu}_{12}\text{O}_{58}} - E_{\text{Ce}_{20}\text{Cu}_{12}\text{O}_{57}} - E_{\frac{1}{2}\text{O}_2} \quad (\text{D.1})$$

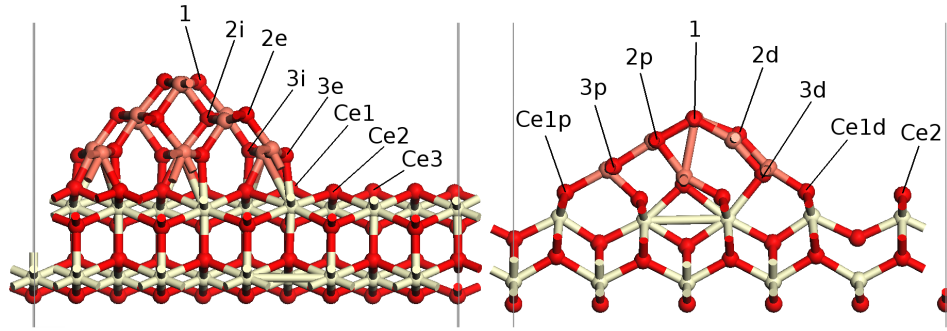
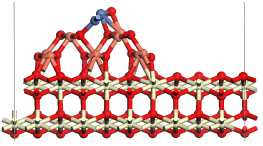
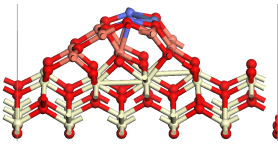
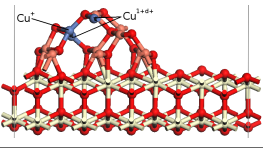
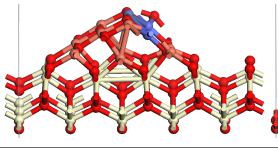
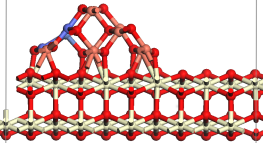
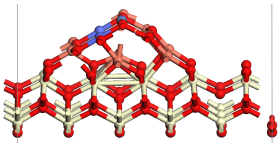
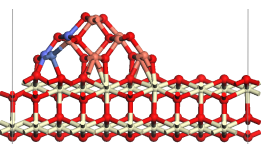
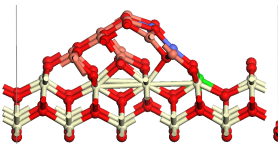
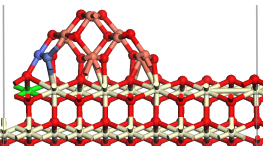
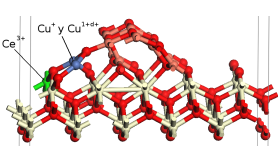
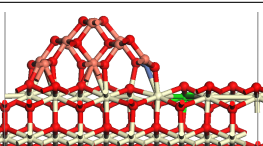
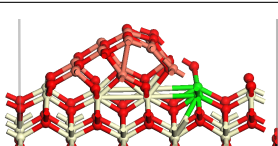
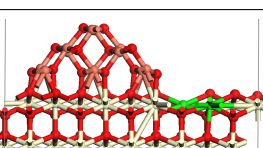
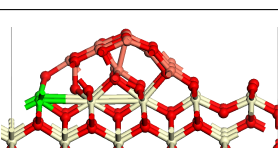
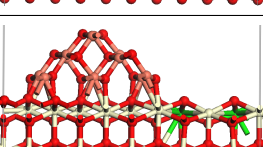
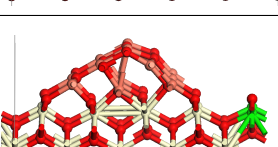


Figura D.7: Nomenclatura para la posición de vacantes en los modelos de CuO/CeO₂.

Tabla D.8: Átomos reducidos en cada modelo tras la creación de la vacante de oxígeno correspondiente, determinados en función del espín y la carga electrónica. Ce³⁺: espín $\sim \pm 1$. Cu¹⁺: espín ~ 0 . Cu^{1+ δ +}: espín $\pm 0,3$ a $\pm 0,5$.

	P _{vac}	Ce ³⁺	Cu ¹⁺	Cu ^{1+δ+}
(111)	1	0	2	0
	2i	0	2	0
	2e	0	1	2
	3i	0	1	2
	3e	1	1	1
	Ce1	1	1	0
	Ce2	2	0	0
	Ce3	2	0	0
(001)	1	0	1	2
	2d	0	1	2
	2p	0	1	2
	3d	1	0	2
	3p	1	1	1
	Ce1d	2	0	0
	Ce2d	2	0	0
	Ce2	2	0	0

Tabla D.9: Modelos relajados tras la formación de vacantes de oxígeno en CuO/CeO₂. En azul los átomos de cobre parcialmente reducidos (Cu⁺ o Cu^{1+δ+}) y en verde los de cerio (III).

(111)			(001)		
Modelo final	P_{vac}	E_{vac}	Modelo final	P_{vac}	E_{vac}
	1	2,43		1	3,53
	2i	1,64		2d	3,74
	2e	2,06		2p	3,97
	3i	2,35		3d ¹	3,91
	3e	2,20		3p ¹	2,08
	Ce1	2,54		Ce1d ²	4,33
	Ce2	2,45		Ce1p ²	3,65
	Ce3	2,77		Ce2 ²	4,14

D.7. Vacantes de oxígeno en $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CeO}_2$

Partiendo de los modelos de óxido de cobre (I) sobre cada una de las superficies de óxido de cerio se han evaluado diversas posibilidades de crear seis vacantes de oxígeno consecutivas. La nomenclatura para las posiciones de las vacantes está indicada en la figura D.8, las estructuras relajadas de las vacantes más favorables así como la energía de formación de las mismas en la tabla D.9 y otras vacantes evaluadas (pero menos favorables termodinámicamente) en la tabla D.11.

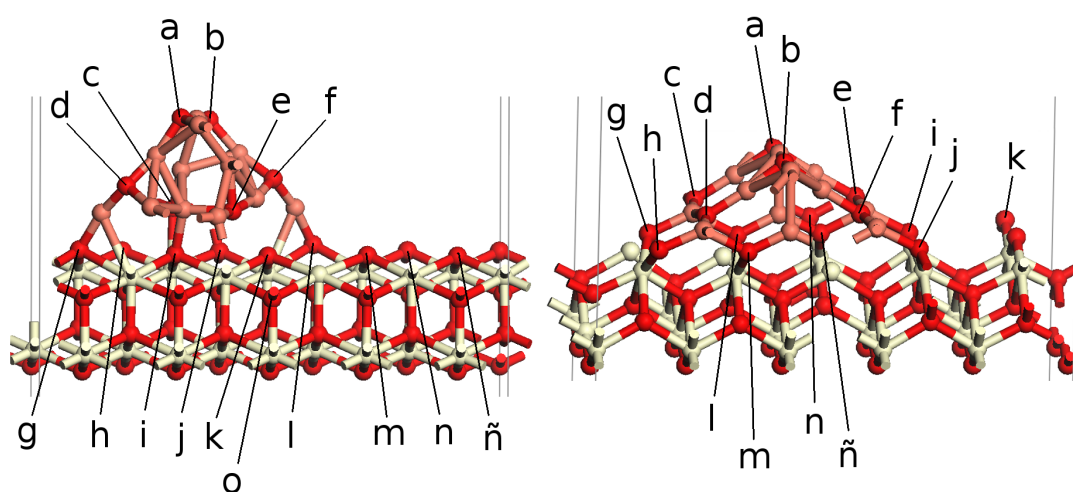


Figura D.8: Nomenclatura para la posición de vacantes en los modelos de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CeO}_2$. En ambos casos letras por encima de la g corresponden con oxígenos provenientes, originalmente, del óxido de cerio.

Tabla D.10: Modelos relajados tras la formación de vacantes de oxígeno en CuO/CeO₂, cada vacante adicional se crea sobre el modelo anterior (ver tabla D.11 para vacantes en otras posiciones). Posición de las vacantes (P_{vac}) según la figura D.8. Energía de formación de vacantes (E_{vac}) en eV.

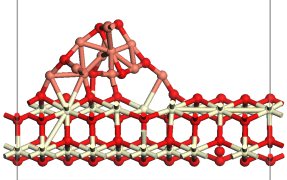
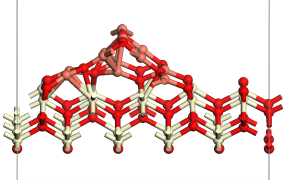
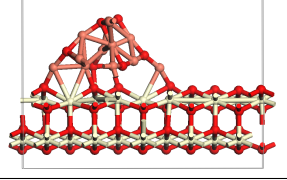
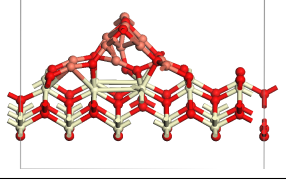
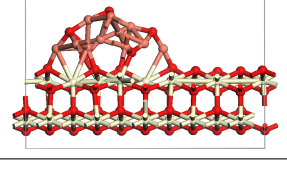
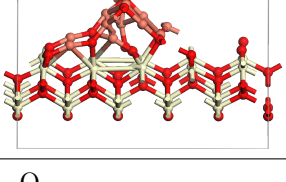
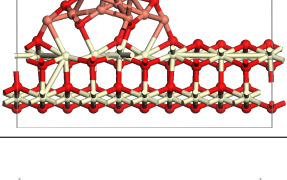
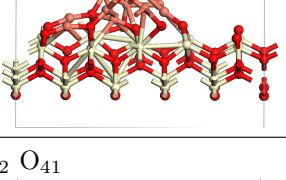
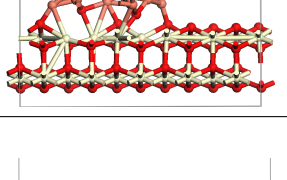
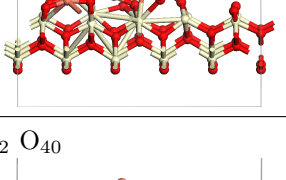
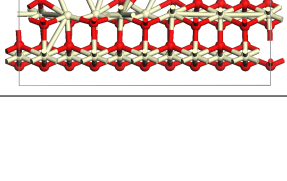
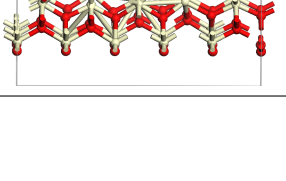
(111)			(001)		
Modelo final	P_{vac}	E_{vac}	Modelo final	P_{vac}	E_{vac}
	k	1,31		c	1,57
Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₅			Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₄		
	kh	2,36		cl	2,00
Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₃			Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₃		
	kha	1,43		cli	2,54
Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₂			Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₂		
	khao	2,52		clie	2,45
Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₁			Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₁		
	khaob	2,36		cliea	3,00
Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₀			Ce ₂₀ Cu ₁₂ O ₄₀		
	khaobf	2,78		clieab	2,85

Tabla D.11: Modelos resultantes de eliminar un átomo de oxígeno en posiciones diversas y la energía necesaria para ello. Cada nivel de reducción parte del anterior más favorable. ¹La posición eliminada corresponde a un átomo de oxígeno, originariamente, del óxido de cerio.

Modelo final	(111)		(001)		Modelo final	(111)		(001)	
	P_{vac}	E_{vac}	P_{vac}	E_{vac}		P_{vac}	E_{vac}	P_{vac}	E_{vac}
$\text{Ce}_{20} \text{Cu}_{12} \text{O}_{45}$	a	1,70	a	3,21	$\text{Ce}_{20} \text{Cu}_{12} \text{O}_{42}$	b	2,72	a	2,87
	b	1,72	b	3,17		c	3,73	b	3,07
	c	1,90	c	1,57		d	2,67	d	3,47
	d	1,60	d	1,61		e	3,16	e	2,45
	e	1,49	e	1,80		f	2,58	f	2,75
	f	1,92	f	1,89		g ¹	4,12	g ¹	3,98
	g ¹	3,30	g ¹	2,71		j ¹	3,54	j ¹	3,19
	h ¹	1,52	i ¹	2,83		l ¹	4,15	k ¹	2,93
	k ¹	1,31	k ¹	3,04		m ¹	2,64	m ¹	3,45
	l ¹	3,11				ñ ¹	2,63	n ¹	3,09
	n ¹	1,92				o ¹	2,52		
$\text{Ce}_{20} \text{Cu}_{12} \text{O}_{44}$	a	2,38	a	2,96	$\text{Ce}_{20} \text{Cu}_{12} \text{O}_{41}$	b	2,36	a	3,00
	b	2,63	b	3,04		c	2,97	b	3,42
	c	2,38	d	3,13		d	2,67	d	3,69
	d	2,43	e	2,09		e	3,41	e	3,90
	e	3,22	f	2,33		f	2,61	g ¹	4,27
	f	2,78	g ¹	4,04		g ¹	4,31	j ¹	3,68
	g ¹	4,32	i ¹	2,55		l ¹	3,87	k ¹	3,29
	h ¹	2,36	k ¹	2,92		m ¹	2,92	m ¹	3,95
	l ¹	3,81	l ¹	2,00		ñ ¹	2,91	n ¹	3,21
	m ¹	2,85	m ¹	2,11				ñ ¹	3,17
	ñ ¹	2,94							
	o ¹	3,74							
$\text{Ce}_{20} \text{Cu}_{12} \text{O}_{43}$	a	1,43	a	2,95	$\text{Ce}_{20} \text{Cu}_{12} \text{O}_{40}$	c	3,25	b	2,85
	b	1,65	b	3,12		d	3,21	d	3,89
	c	2,61	d	3,21		e	3,43	f	3,54
	d	2,65	e	3,22		f	2,78	g ¹	4,23
	e	2,29	f	2,94		g ¹	4,54	h ¹	4,28
	f	2,72	g ¹	4,18		j ¹	3,34	j ¹	3,47
	g ¹	4,43	h ¹	4,21		l ¹	4,24	k ¹	3,17
	j ¹	2,03	i ¹	2,54		m ¹	2,89	m ¹	3,63
	l ¹	3,96	j ¹	2,60		ñ ¹	2,83	ñ ¹	3,38
	m ¹	2,90	k ¹	3,09					
			m ¹	3,56					
			n ¹	3,25					

D.8. Adsorción de moléculas

Tabla D.12: Adsorción de CO sobre CuO/CeO₂. Energía de adsorción (E_{ads}) en eV. ¹ En el modelo de la superficie (001) con energía -1,12 eV hay, formalmente, una molécula de CO₂ adsorbida sobre una vacante de oxígeno y, por lo tanto, la energía debería referirse al CO₂ gaseoso y no al CO gaseoso como es el caso (por lo que no debe entenderse este modelo como el más favorable).

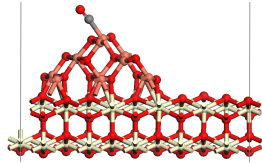
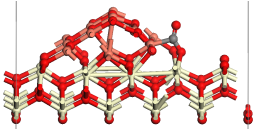
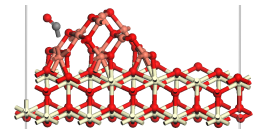
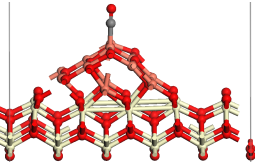
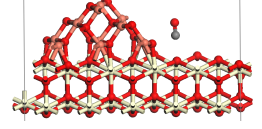
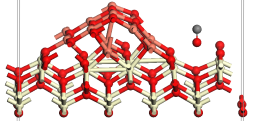
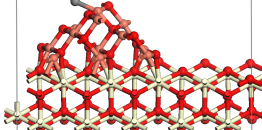
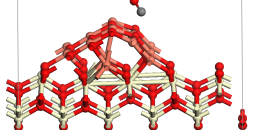
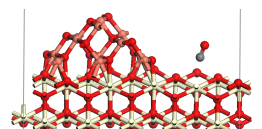
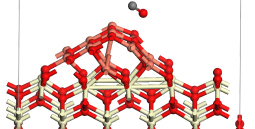
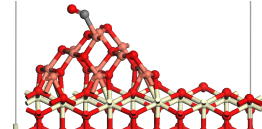
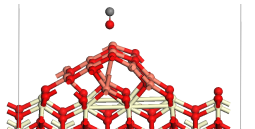
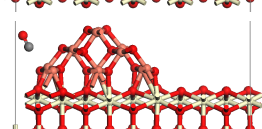
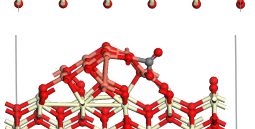
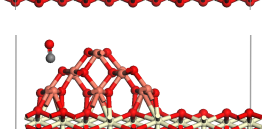
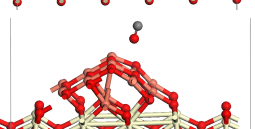
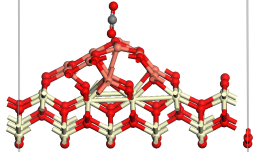
(111)		(001)	
Modelo	E_{ads}	Modelo	E_{ads}
	-0,30		-0,66
	-0,27		-0,28
	-0,15		-0,03
	-0,14		-0,01
	-0,14		0,01
	-0,09		0,03
	-0,08		0,04
	-0,04		0,07
			-1,12
			1

Tabla D.13: Adsorción de CO junto a vacantes de oxígeno. Energía de adsorción (E_{ads}) en eV. La vacante ha sido creada en las posiciones 2e (izquierda) y 2i (centro) del modelo de la superficie (111); y en la posición 3p del modelo de la superficie (001).

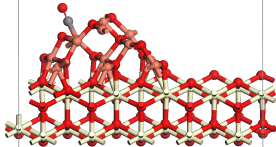
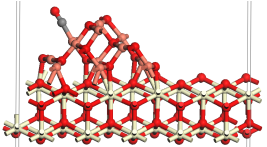
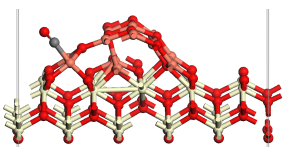
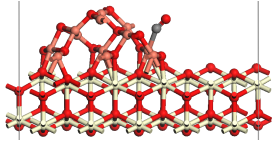
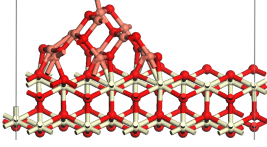
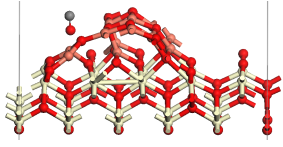
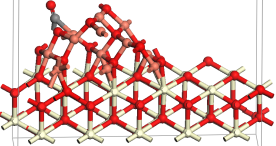
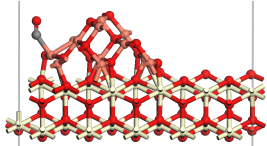
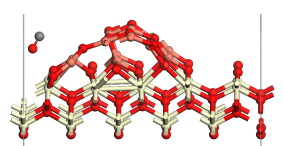
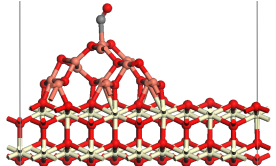
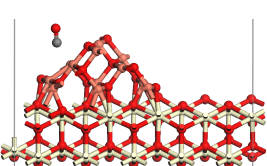
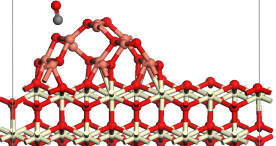
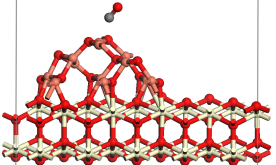
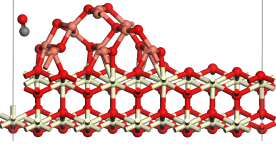
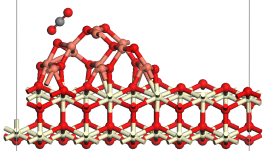
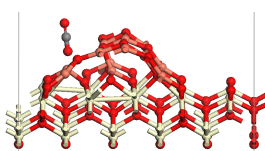
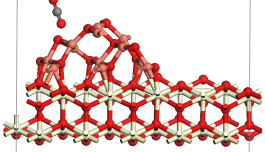
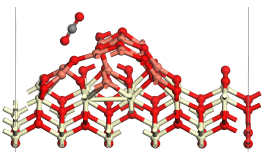
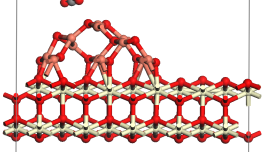
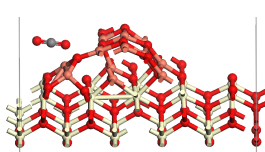
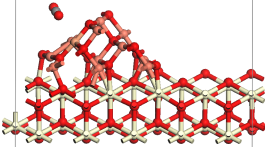
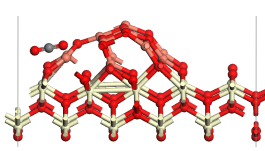
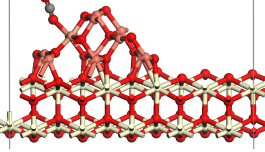
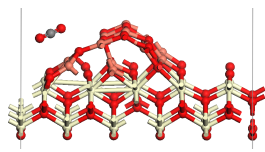
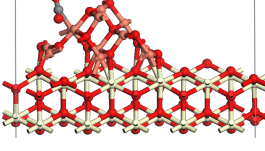
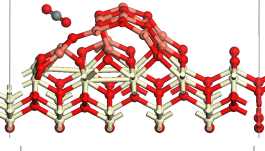
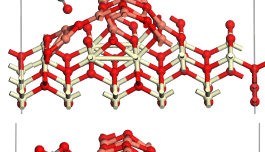
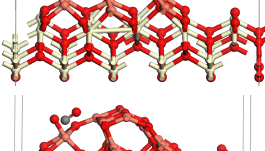
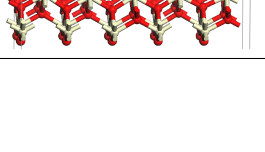
(111)				(001)	
Modelo (2e)	E_{ads}	Modelo (2i)	E_{ads}	Modelo (3p)	E_{ads}
	-0,28		-0,88 ¹		-0,17
	-0,28		-0,25 ¹		0,15
	-0,27		-0,13 ¹		0,05
	-0,17		-0,03 ¹		
	-0,10				
	-0,04				
	-0,03				

Tabla D.14: Adsorción de CO sobre $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CeO}_2$. Energía de adsorción (E_{ads}) en eV.

(111)		(001)	
Modelo	E_{ads}	Modelo	E_{ads}
	-0,96		-0,13
	-0,72		-0,05
	-0,61		-0,03

Tabla D.15: Adsorción de CO₂ junto a vacantes de oxígeno. Energía de adsorción (E_{ads}) en eV.

(111)		(001)	
Modelo	E_{ads}	Modelo	E_{ads}
	-0,04		0,05
	-0,01		0,05
	0,04		0,14
	0,08		0,16
	0,21		0,16
	0,22		0,19
			0,72
			3,38
			4,45

D.9. Desplazamientos de niveles internos

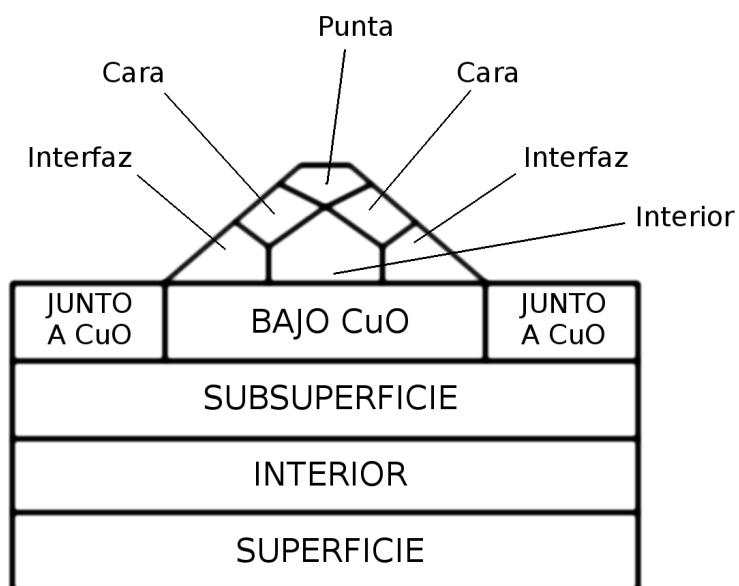


Figura D.9: Nomenclatura empleada para indicar las posiciones de los átomos a los que se refieren los desplazamientos de los niveles internos en las tablas siguientes.

Tabla D.16: Desplazamientos del nivel 3d (en eV) de átomos de cerio en diversos modelos respecto a los átomos de cerio (IV) en el interior de una lámina de CeO_2 (de cuatro unidades de espesor: modelo 4L).

Situación	Superficie	Posición (Ce^{4+}) o Modelo (Ce^{3+})	CLS (estado inicial)	CLS (estado final)
Ce(IV), diversos modelos	111	bajo CuO	-0,1 a -0,2	-
		interior	0,0	-
		subsuperficie	-0,2 a 0,2	-
	001	bajo CuO	0,5 a 0,6	-
		interior	-0,1 a 0,2	-
		subsuperficie	0,3 a 0,5	-
Ce(III) subsuperficial cerca de vacante de oxígeno en CuO	3p (tabla D.9)	6,5	0,2	-
Ce(III) superficial cerca de Cu_2O	111	111122 (tabla D.7)	6,7	1,2
	001	222244 (tabla D.7)	6,3 a 6,6	1,5 (todos)
Ce(III) superficial cerca de Cu_{12}O_5	111	k (tabla D.11)	3,0 a 9,7	-
	001	c (tabla D.11)	1,4 a 5,3	-

Tabla D.17: Desplazamientos del nivel 2p (en eV) de átomos de cobre en diversos modelos respecto a los átomos de cobre (II) en el cristal de CuO. Se presupone que los átomos son Cu(II) en los modelos de CuO con y sin vacantes de oxígeno, se indica con el superíndice 1 (¹) cuando el CLS corresponde a un átomo de Cu⁺ y con el superíndice 2 (²) cuando el CLS corresponde a un átomo tipo Cu^{1+δ+}. En los modelos de Cu₂O se presupone que los átomos son Cu(I), indicándose con el superíndice 3 (³) cuando son Cu²⁺.

Situación	Superficie de CeO ₂	Modelo	Posición	CLS
CuO	111		interfaz	0,2; 0,3; 0,5 y 0,5
			interior	0,0 (ambos)
	001		cara	0,1; 0,2; 0,4 y 0,4
			punta	0,3 y 0,4
Vacante de O en CuO	111	2e (tabla D.9)	interfaz	0,0; 0,0; 0,3 y 0,4
			interior	0,2 (ambos)
		3e (tabla D.9)	cara	0,4; 0,4; 0,5 y 0,5
			punta	0,1 y 0,2
	001	2e (tabla D.9)	interfaz	0,3; 0,3; 0,5 y 0,6
			interior	0,0 y 0,2
		3e (tabla D.9)	cara	0,3; 0,4; 0,8 ² y 2,8 ¹
			punta	0,4 y 2,08 ¹
Cu ₂ O	111	111122 (tabla D.7)	interfaz	0,4; 0,7; 1,0 ² y 3,4 ¹
			interior	0,0 (ambos)
	001	222244 (tabla D.7)	cara	0,0; 0,2; 0,2 y 0,4
			punta	0,3 (ambos)
	001	3p (tabla D.9)	interfaz	0,0; 0,1; 0,5 ² y 3,2 ¹
			interior	-0,1 y 0,0
		3p (tabla D.9)	cara	-0,2; 0,0; 0,0 y 0,1
			punta	0,2 y 0,4
Cu ₂ O	111	111122 (tabla D.7)	interfaz	2,6; 2,9; 3,1 y 3,5
			interior	0,3 ³ y 3,4
	001	222244 (tabla D.7)	cara	2,2; 2,3; 2,9 y 3,1
			punta	2,3 y 2,4
	001	222244 (tabla D.7)	interfaz	-0,5 ³ ; -0,5 ³ ; -0,3 ³ y -0,3 ³
			interior	2,5 y 2,5
		222244 (tabla D.7)	cara	2,2; 2,3; 2,4 y 2,6
			punta	2,3 y 2,3

Tabla D.18: Desplazamientos del nivel 1s (en eV) de átomos de oxígeno en diversos modelos respecto al átomo de oxígeno en CO gas.

Situación	Superficie	Modelo	óxido	Posiciones	O(1s): con respecto a CO(gas)
CuO	111		CuO	punta	3,4
				cara	2,6 a 3,3
				interfaz	3,2 a 3,5
				interior	2,9
			bajo CuO	3,2 a 3,5	
			junto a CuO	3,7	
			CeO ₂	subsuperficie	3,4 a 3,5
				interior	3,4
	superficie	3,8			
	001			CuO	punta
			cara		3,0 y 3,4
			interfaz		3,1 y 3,3
			interior		3,1
			bajo CuO	3,0 a 3,3	
			junto a CuO	3,4	
			CeO ₂	subsuperficie	2,7 a 3,1
interior				2,7 a 3,0	
superficie	3,5 a 3,6				
Vacante de O en CuO	111	2e (tabla D.9)		CuO	punta
			cara		2,7 a 3,4
			interfaz		3,1 a 3,5
			interior		2,6 y 2,7
			bajo CuO	3,1 a 3,4	
			junto a CuO	3,7	
			CeO ₂	subsuperficie	3,3 a 3,4
				interior	3,3 a 3,4
	superficie	3,6 a 3,7			
	001	3p (tabla D.9)		CuO	punta
			cara		2,9 a 3,2
			interfaz		2,8 y 3,2
			interior		3,0
			bajo CuO	3,0 a 3,2	
			junto a CuO	3,5	
			CeO ₂	subsuperficie	2,9 a 3,1
interior				2,9 a 3,1	
superficie	3,6 a 3,7				
Cu ₂ O	111	111122 (tabla D.7)		CuO	punta
			cara		-
			interfaz		2,7 a 3,5
			interior		-
			bajo CuO	3,2 a 4,0	
			junto a CuO	3,7 a 4,1	
			CeO ₂	subsuperficie	3,3 a 3,8
				interior	3,2 a 3,4
	superficie	3,6			
	001	222244 (tabla D.7)		CuO	punta
			cara		-
			interfaz		3,0 a 3,2
			interior		-
			bajo CuO	3,0 a 3,5	
			junto a CuO	3,8	
			CeO ₂	subsuperficie	3,0 a 3,3
interior				3,1 a 3,3	
superficie	3,8				

Tabla D.19: Desplazamientos del nivel 1s (en eV) de átomos de oxígeno y carbono en CO y CO₂ adsorbidos sobre diversos modelos respecto a los átomos de oxígeno y carbono en CO gas. En los modelos de CO₂ en los que corresponda el superíndice 1 (¹) indica el CLS del átomo de oxígeno más próximo a la vacante (habitualmente justo encima).

Situación	Modelo	C(1s)	O(1s)
CO adsorbido junto a vacante de O	111 1° (2e) (tabla D.13)	-0,5	0,0
	111 1° (2i) (tabla D.13)	-0,7	-0,6
	001 1° (tabla D.13)	-0,4	0,0
CO ₂ adsorbido junto a vacante de O	111 1° (tabla D.15)	-1,9	-0,4 ¹ y -0,5
	111 2° (tabla D.15)	-1,7	-0,7 (ambos)
	111 3° (tabla D.15)	-2,5	-0,2 y -0,4
	001 1° (tabla D.15)	-2,5	-0,1 y -0,2 ¹
	001 2° (tabla D.15)	-2,7	-0,3 y -0,4 ¹
	001 6° (tabla D.15)	-2,6	-0,3 y -0,4 ¹

D.10. Densidad de estados del cobre

Encontrar, a partir de la densidad de estados, un átomo de cobre distinto del resto en alguno de los modelos es una tarea imposible. En caso de que uno o varios presentaran estado de oxidación claramente diferentes deberían presentar también densidades de estados diferentes (tal y cómo ocurre en los cristales puros). El que no aparezca un átomo con una densidad de estados radicalmente diferente al resto en ninguno de los modelos evaluados indica que los átomos de cobre se mantienen con cierto grado de uniformidad. En la figura D.14 se representa la densidad de estados de los átomos de cobre en el modelo más reducido evaluado sobre la superficie (111); todas ellas parecen corresponder a Cu(I), en ningún caso a Cu(0).

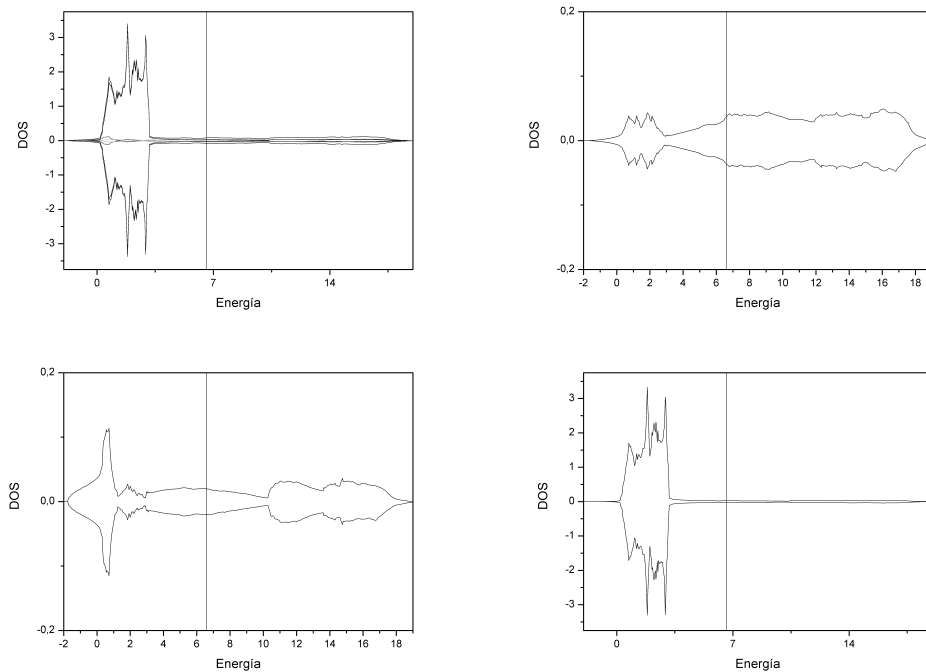


Figura D.10: Densidad de estados del cobre en cobre metálico.

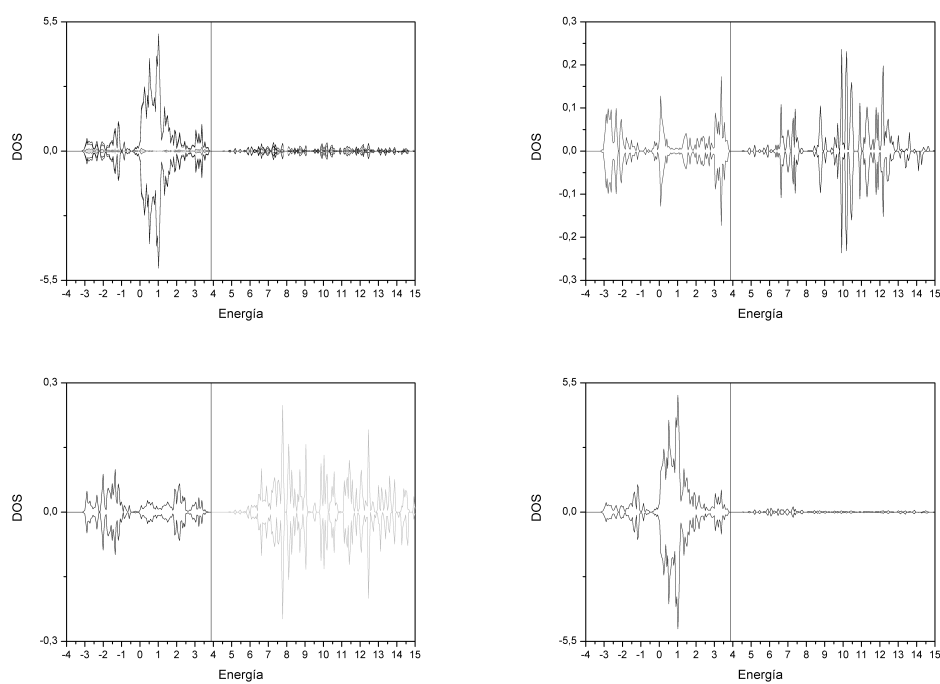


Figura D.11: Densidad de estados del cobre en óxido de cobre (I).

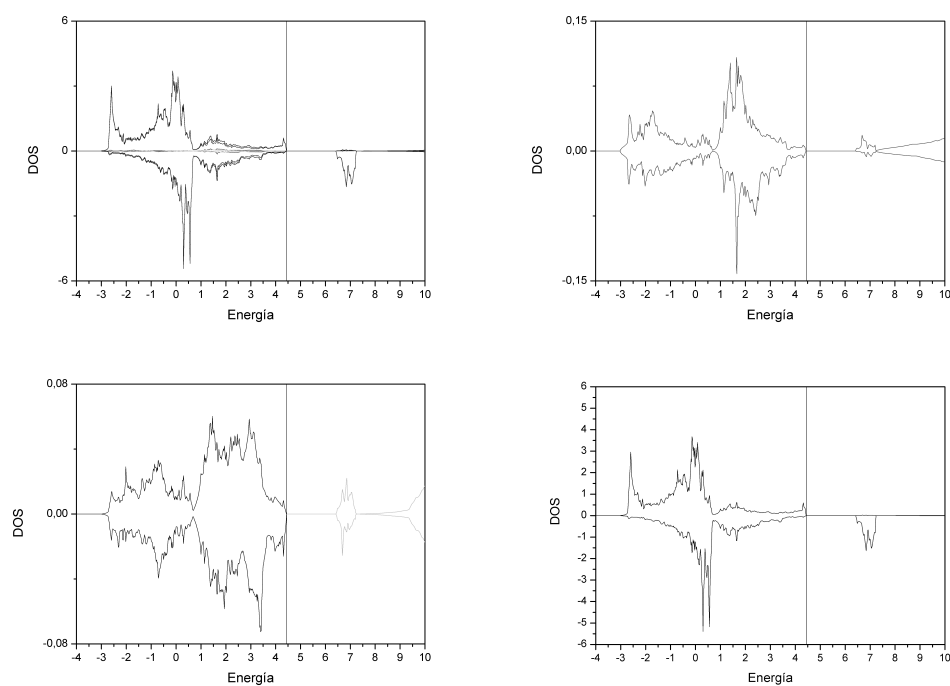


Figura D.12: Densidad de estados del cobre (espín alfa) en óxido de cobre (II).

D.10. DENSIDAD DE ESTADOS DEL COBRE

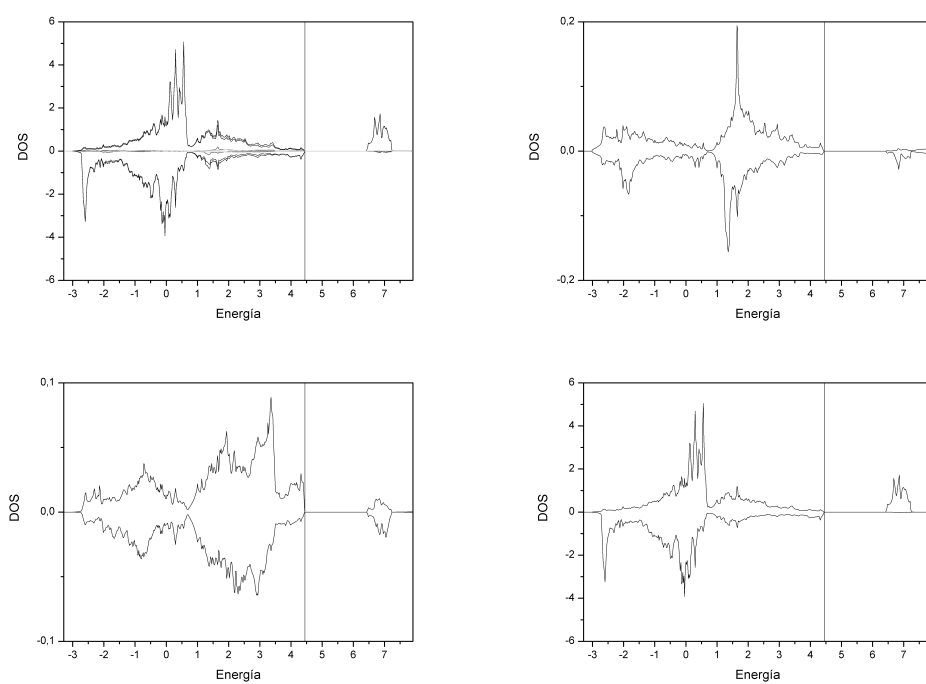


Figura D.13: Densidad de estados del cobre (espín beta) en óxido de cobre (II).

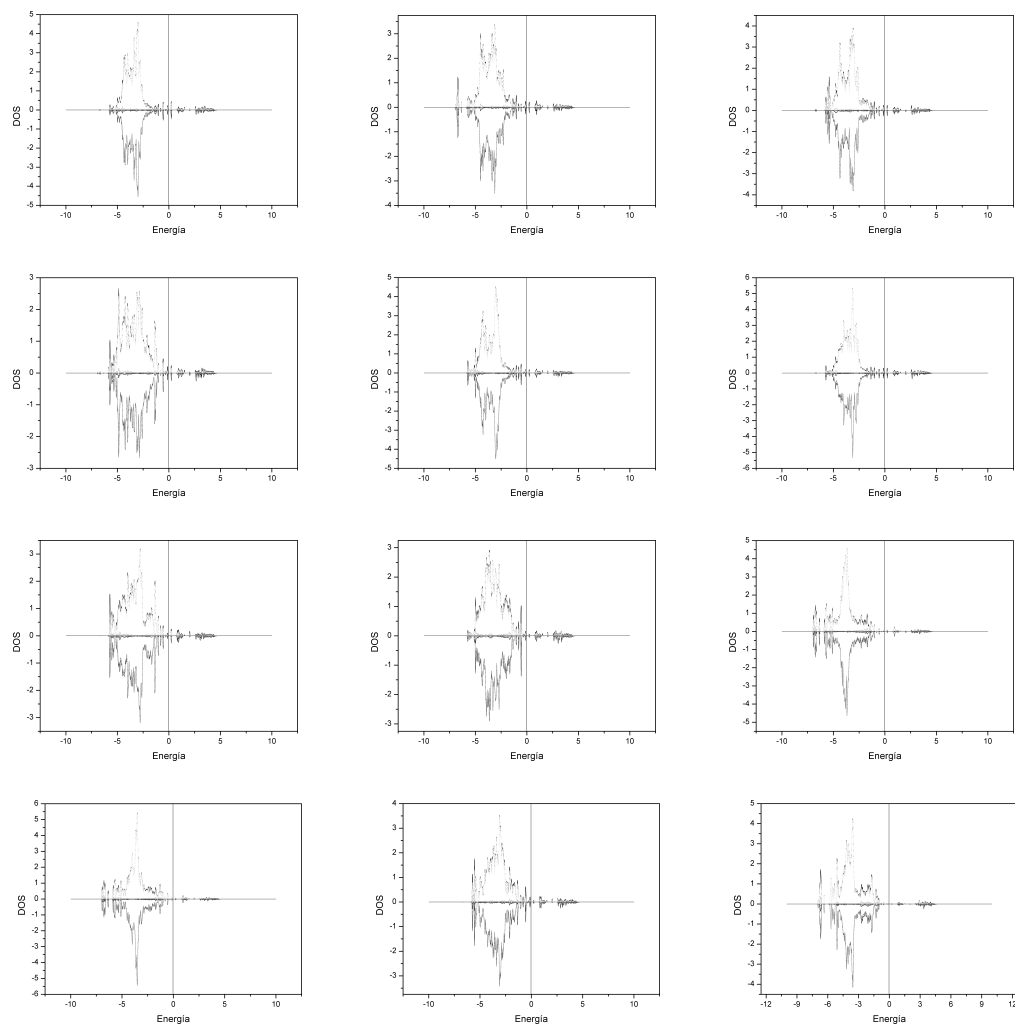


Figura D.14: Densidad de estados de los doce átomos de cobre del modelo $\text{Ce}_{20}\text{Cu}_{12}\text{O}_{40}$ de la superficie (111).

